

**Rheologische Methoden zur Bestimmung der  
mechanischen Eigenschaften  
von  
Polyamid-Mikrokapseln**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität GH Essen

von  
**Anja Walter**  
aus Hilden

Essen 1999

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von Prof. Dr. H. Rehage angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1999

Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

Prof. Dr. G. Peschel

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. F. Bander mann

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Rehage, der mir das interessante und herausfordernde Thema dieser Arbeit zur selbständigen Bearbeitung überlassen hat und mir in zahlreichen Diskussionen beratend zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. G. Peschel, der das Zweitgutachten übernahm, möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen.

Für die Erarbeitung und Erläuterung des theoretischen Hintergrunds zu meiner Arbeit danke ich der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. D. Barthès-Biesel, insbesondere Herrn Dr. Remi Jacques.

An dieser Stelle möchte ich auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern dieses Instituts für die gute Zusammenarbeit danken. Hierbei sei besonders Herrn Dr. Philippe Sonntag und Dipl.-Chem. Martin Husmann für ihre zahllosen wertvollen Anregungen, Herrn Dipl.-Chem Erik Brückner für seine konstruktive Kritik, sowie Herrn Dr. Herbert Leonhard für den Bau der optischen Strömungszelle, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre, gedankt.

Meinen Eltern  
und Bernd

There is a way of doing it better, find it.

*Thomas Alva Edison*

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Freisetzungsmechanismen	3
1.2	Herstellungsverfahren	3
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1	Grenzflächenpolykondensation	7
3.2	Rheometer	12
3.2.1	Allgemeine Grundlagen	12
3.2.2	Grundlagen Rotationsrheometer	15
3.3	Strömungszelle	20
3.3.1	Theorie der kleinen Deformation von Mikrokapseln	21
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>30</b>
4.1	Grenzflächenrheometer	30
4.1.1	Aufbau und Funktion	30
4.1.2	Präparation der ebenen Membran	32
4.2	Strömungszelle	32
4.2.1	Aufbau und Funktionsweise	32
4.2.2	Präparation der Mikrokapseln	34
4.2.3	Meßablauf	35
4.3	Ergänzende Messungen	36
4.3.1	Grenzflächenspannung	36
4.3.2	Dichtemessung	38
4.3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	39

---

---

4.3.4	Kalorimetrische Untersuchung mit der DSC	39
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>40</b>
<b>5.1</b>	<b>Grenzflächenrheometer</b>	<b>40</b>
5.1.1	Auswahl eines geeigneten Meßsystems	40
5.1.1.1	Wahl des Polyamidsystems	40
5.1.1.2	Konzentrationsverhältnisse	43
5.1.2	Mechanische Eigenschaften einer ebenen Polyamid A - Membran	45
5.1.3	Membrandicke	55
<b>5.2</b>	<b>Strömungszelle</b>	<b>59</b>
5.2.1	Überprüfung der Funktionsweise	59
5.2.1.1	Überprüfung der Motoren-Kraftübertragung	60
5.2.1.2	Überprüfung des Strömungsfeldes	62
5.2.2	Deformation von Polyamid A – Mikrokapseln im linearen Scherfeld	64
5.2.3	Dreidimensionale Darstellung einer Mikrokapsel im Scherfeld	73
5.2.4	Oszillationen einer Mikrokapsel bei konstanter Scherrate	77
5.2.5	Vergleich des scherinduzierten Deformationsverhaltens einer Mikrokapsel und eines Emulsionstropfens	87
5.2.5.1	Deformation eines Emulsionstropfens im linearen Scherfeld	87
5.2.5.2	Vergleich Mikrokapsel – Emulsionstropfen	89
<b>5.3</b>	<b>Gemeinsame Ergebnisse der Messungen an ebener Membran und Mikrokapsel</b>	<b>93</b>
5.3.1	Korrelation Strömungszelle – Rheometer	93
5.3.2	Relaxationszeiten	99
5.3.2.1	Theoretischer Hintergrund	99
5.3.2.2	Relaxationsuntersuchungen an der ebenen Membran	100
5.3.2.3	Relaxation einer deformierten Mikrokapsel	103
5.3.3	Vergleich einer chemisch vernetzten mit einer physikalisch vernetzten Polyamid-Mikrokapsel	107
5.3.4	Membranfaltung	118

---

---

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>124</b>
<b>7</b>	<b>Abstract</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>132</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>133</b>
<b>10</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>140</b>

---

# 1 Einleitung

Unter „Mikroverkapselung“ versteht man einen Prozeß, in welchem kleine Mengen von gasförmigen, flüssigen oder festen Substanzen in ein zweites Material eingebunden werden, um sie vom umgebenden Medium abzusichern [1,2,3]. Die derart gebildeten Kapseln sind meist sphärisch und haben einen Durchmesser von 1 µm bis zu einigen Millimetern [4]. Entsprechend ihrer Struktur kann man Mikrokapseln unterteilen in Reservoir- und monolithische Mikrokapseln: erstere haben einen flüssigen Kern, während letztere massive Partikel sind [5,6].

Frühe Experimente zur Mikroverkapselung wurden bereits um 1930 durchgeführt, die Etablierung dieser Technik erfolgte jedoch erst 1954 mit der Markteinführung des von *Green* und *Schleicher* entwickelten kohlefreien Kopierpapiers („Reaktionsdurchschreibepapier“, [7,8]). Seitdem hat die Mikroverkapselung aufgrund ihrer immer vielseitigeren Anwendungsmöglichkeiten zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Zu den Zielen, die heutzutage mit der Mikroverkapselung verfolgt werden, zählen [1,2,3,9]

- Schutz des Kernmaterials vor schädlichen Umgebungseinflüssen wie Licht oder Sauerstoff.
- Veränderung von Materialeigenschaften, z.B. die Umwandlung von Flüssigkeiten in freirieselnde Pulver.
- Maskierung unerwünschter Eigenschaften aus ästhetischen Überlegungen: der unangenehme Geruch, Geschmack oder die unpassende Farbe eines Produktes wird überdeckt.
- Maskierung unerwünschter Eigenschaften aus Sicherheitsgründen: toxische Substanzen werden durch Verkapselung von der Umwelt abgetrennt.
- Verbesserung der Dosierbarkeit
- kontrollierte Freigabe von Inhaltsstoffen
- Erhöhung der Lagerstabilität

Diese Funktionen werden in der Lebensmitteltechnik [4], der Pharmazie, der Medizin [10], in agrochemischen [11], kosmetischen und in technischen Anwendungen [2,12,13] realisiert. Tabelle 1-1 bietet einen Überblick über die diversen Einsatzmöglichkeiten der Mikroverkapselung.

**Tab. 1-1:** Anwendungsgebiete von Mikrokapseln

Anwendungsgebiet	Beispiel
Lebensmitteltechnik	Backmischungen, die verkapseltes Natriumcarbonat enthalten
Pharmazie	Retardkapseln zur Dosierung und gezielten Freigabe von Wirkstoffen
Medizin	künstliche Nieren auf Kapselbasis
Agrochemie	verzögerte Freigabe von Pestiziden, langsame Freigabe von Düngungsmitteln
Kosmetik	Lippenstifte, Deodorants (Freigabe der Inhaltsstoffe bei Bedarf)
Technische Anwendungen	Kopierpapier, Verkapselung von Waschmitteladditiven

Neben den praxisorientierten Anwendungen dienen Mikrokapseln zusätzlich dem wissenschaftlichen Zweck, das Verhalten biologischer Systeme anhand einfacher Modelle zu untersuchen. Das Studium der mechanischen Eigenschaften von Zellen ist besonders wichtig, um ihre Funktion in verschiedensten physiologischen und pathologischen Prozessen zu verstehen. Erythrozyten beispielsweise müssen sich zur Fortbewegung im Kapillarsystem des Organismus stark deformieren [14,15]. Hierbei überwinden sie Kanäle und Öffnungen, die deutlich kleiner sind als ihre eigene Dimension. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von biologischen Partikeln wie Erythrozyten selbst ist aufwendig, sie lassen sich aber sehr vereinfacht als dünne viskoelastische Membranen modellieren, die mit einer viskosen *Newtonschen* Flüssigkeit gefüllt sind [16]. Diesem Modell entsprechende Mikro-



kapseln können synthetisiert und rheologisch untersucht werden und ermöglichen Rückschlüsse auf das komplexe Verhalten der biologischen Systeme.

## 1.1 Freisetzungsmechanismen

Die Freisetzung des Kapselinhalts kann auf verschiedene Weise verlaufen [2,17]. Sie kann einerseits mechanisch durch Zerdrücken oder Scheren der Kapsel eintreten, auf diesem Mechanismus beruht beispielsweise der Einsatz von Mikrokapseln in Lippenstiften. Andererseits kann die Freigabe aber auch durch Schmelzen oder Auflösen des Wandmaterials erfolgen, wie etwa bei der Verwendung von Mikrokapseln in Backmischungen. Der für die Praxis wichtigste Freisetzungsmechanismus ist die Diffusion durch eine semipermeable Kapselmembran [18]. Dieser Vorgang ermöglicht eine kontrollierte, verzögerte Wirkstoff-Freigabe. Neben den genannten Methoden sind zusätzlich der biologische Abbau oder eine langsame Erosion der Kapselwandung denkbar, diese haben jedoch nur eine untergeordnete praktische Bedeutung.

## 1.2 Herstellungsverfahren

Die Verfahren, die zur Mikroverkapselung eingesetzt werden, sind sehr vielfältig. Sie können unter verschiedenen Gesichtspunkten gruppiert werden [1,3,9,18]. Anschaulich ist besonders die Unterteilung in physikalisch-mechanische und chemische Methoden [1].

Physikalisch-mechanische Verkapselungsverfahren benötigen spezielle mechanische Hilfsmittel [19]. Sie verwenden flüssige Wandmaterialien, die auf das nicht mischbare Kernmaterial aufgebracht werden [17]. Die Wandung wird daraufhin durch chemische Reaktion, durch Kühlung oder durch Lösungsmittel-Extraktion, beziehungsweise -Evaporation gehärtet. Die gängigen Methoden sind Sprühtrocknung, Varianten dieses Verfahrens (*Wurster-Prozeß* [20,21]), Mehrstoffdüsenverfahren und elektrostatische Mikroverkapselung.

Zu den chemischen Verfahren der Wandbildung zählen Phasentrennungsreaktionen (Koazervation [22]) und Grenzflächen-Polyreaktionen [5].

Wäßrige Phasentrennungsreaktionen beruhen auf einem 1963 von *Bungenberg de Jong* beschriebenen kolloidalen Phänomen: ein ursprünglich einphasiges System, in welchem ein Kolloid oder Polymer gleichmäßig verteilt ist, trennt sich in eine kolloidreiche und eine kolloidarme Phase auf [23,24]. Die Komplex-Koazervation wird beispielsweise durch Salzzugabe oder pH-Veränderung induziert [1]. Die kolloidreiche Phase scheidet sich auf dem dispergierten zu verkapselnden Material ab und bildet bei entsprechender Nachbehandlung das Wandmaterial. Auf der Grundlage dieser Methode entwickelten *Green et al.* ein Reaktionsdurchschreibepapier [7,8].

Grenzflächen-Polyreaktionen umfassen Polykondensationen und Polyadditionen. Die Wandbildung erfolgt dabei meist durch chemische Reaktion von zwei komplementären monomeren oder oligomeren Ausgangsstoffen, die jeweils in einer Phase eines Zweiphasensystems gelöst sind und nur an der Grenzfläche in Kontakt treten [5,9]. Wichtige Vertreter dieser Verkapselungsmethode sind Nylon-Mikrokapseln, die von *T.M.S. Chang* [10,25] zur Erprobung künstlicher Nieren auf Mikrokapsel-Basis eingesetzt wurden.

## 2 Problemstellung

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Mikrokapseln ist für praktische Anwendungen und auch im Hinblick auf ihre bereits beschriebene Modellfunktion für biologische Systeme relevant.

Die vielfältigen praktischen Anwendungen von Mikrokapseln sind meist verbunden mit einer kontrollierten Freigabe des Kernmaterials unter wohl definierten Bedingungen. Um Kapseln mit definiertem Freigabeverhalten synthetisieren zu können, ist die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften des Wandmaterials unerlässlich. Die Eigenschaften müssen so gewählt sein, daß ein frühzeitiges unerwünschtes Freisetzen der verkapselten Wirkstoffe aufgrund allgegenwärtiger mechanischer Kräfte vermieden wird. Diese Kräfte werden beispielsweise durch Schlucken (Scherraten von  $10^1$ - $10^2$  s<sup>-1</sup>), Rühren (Scherraten von  $10^1$ - $10^3$  s<sup>-1</sup>) oder Verreiben (Scherraten von  $10^4$ - $10^5$  s<sup>-1</sup>) induziert [26].

Im folgenden sollen Mikrokapseln mit flexiblem Wandmaterial untersucht werden. Als Modellsysteme werden Polyamid-Mikrokapseln eingesetzt, da sich diese aufgrund ihrer einfachen Synthese und definierten Struktur eignen. Sie sind zudem im Hinblick auf den Ablauf der Polymerisation [27,28,29,30], auf ihre Permeabilität [31,32,33,34] und strukturelle Charakteristika [35,36] ausführlich untersucht.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften werden generell Methoden eingesetzt, die entweder an Kapselsuspensionen oder an einzelnen Kapseln durchgeführt werden. Zu den an Suspensionen durchgeführten Methoden zählen beispielsweise Untersuchungen von Mikrokapseln in Turbinen-Reaktoren [37] und ähnlichen Apparaturen, die im kleinen Maßstab die Scherbeanspruchung der bei der großtechnischen Produktion eingesetzten Dosiermaschinen simulieren [38].

Methoden, die an einzelnen Mikrokapseln und biologischen Partikeln wie Erythrozyten durchgeführt werden, sind

- Komprimieren von Mikrokapseln [39,40,41,42], („capsule squeezing“, „compressive deformation“)
- Ansaugen von Membranbereichen [16,43,44,45], („membrane aspiration“)

- Untersuchung der Orientierung und Deformation von Kapseln im Scherfeld [46,41]
- Untersuchung der Deformation im Spinning-Drop Tensiometer [47].

Neben den genannten Verfahren besteht auch die Möglichkeit, das Wandmaterial der Kapsel als ebenen Film zu synthetisieren und mit Hilfe eines Grenzflächenrheometers zu analysieren [48].

Jede der genannten Methoden liefert eingeschränkte Informationen über die mechanischen Kapseleigenschaften. Um ein umfassenderes Bild zu erhalten, ist es sinnvoll, zur Charakterisierung verschiedene Methoden einzusetzen und deren Ergebnisse zu korrelieren. *K.S. Chang et al.* [40,46,41] haben bereits die Resultate von strömungsinduzierter Kapseldeformation und Kapsel-Kompression verglichen und eine relativ gute Übereinstimmung der ermittelten Elastizitätsmoduln erhalten. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch die mit dem mehrmaligen Umfüllen und wiederholten Deformieren jeder Mikrokapsel verbundene mechanische Beanspruchung, die im Meßverlauf zu Artefakten führen kann. In dieser Arbeit soll erstmalig die Untersuchung des Deformationsverhaltens einer Polyamid-Mikrokapsel in einer Strömungszelle mit einer Analyse der entsprechenden ebenen Membran mit Hilfe eines Grenzflächenrheometers gekoppelt werden. Bei der Versuchsdurchführung kann die unerwünschte mechanische Beanspruchung des Wandmaterials minimal gehalten werden, da für die Mikrokapselmessung nur ein Umfüllvorgang erforderlich ist, und die ebene Membran direkt im Rheometer synthetisiert wird. Ein weiterer Vorteil, das Grenzflächenrheometer für ergänzende Messungen einzusetzen, ist die Vielfalt der möglichen Tests. So kann die Kinetik der Polymerisation verfolgt werden, die Struktur des Material ermittelt, und der Stabilitätsbereich eingegrenzt werden.

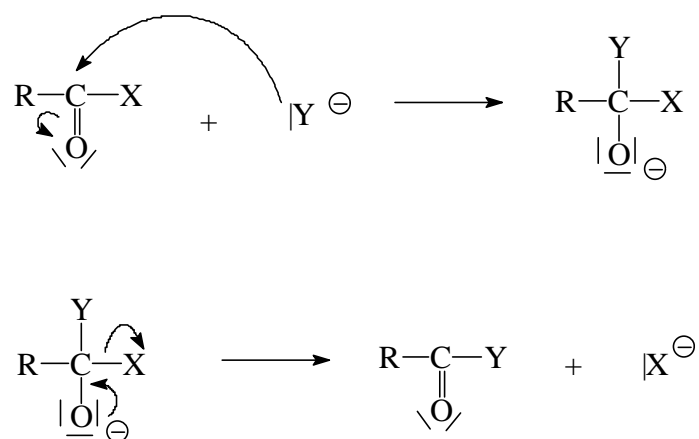
Das Ziel dieser Arbeit ist die Korrelation der beiden genannten Methoden am Beispiel von chemisch vernetzten Polyamid-Mikrokapseln aus 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und Sebacinsäuredichlorid. Dabei wird eine kürzlich von *Barthès-Biesel* vorgestellte Theorie [49] angewendet und überprüft. Ergänzend zum reinen Vergleich der Meßmethoden sollen zum einen neuartige Phänomene bezüglich des Verhaltens von Mikrokapseln im Scherfeld diskutiert werden und zum anderen der Einfluß der Vernetzungsart (chemisch oder physikalisch) auf die mechanischen Eigenschaften herausgearbeitet werden.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Grenzflächenpolykondensation

Semipermeable Mikrokapseln lassen sich mit geringem praktischen Aufwand über eine Grenzflächenpolykondensationsreaktion herstellen. Diese Reaktion beruht auf der Polymerisation zweier komplementärer Monomere an der Grenzfläche eines emulgierten Zweiphasensystems. Sie ist generell sowohl eine Kapsel- als auch eine Partikel-formende Methode, wobei jedoch der Synthese monolithischer Mikrokapseln keine Bedeutung zukommt [5].

Die Kondensationsreaktion verläuft als nukleophile Substitution zweiter Ordnung an einem Carbonyl-C-Atom über einen Additions-Eliminations-Mechanismus [50,51]. Sie wird auch als *Schotten-Baumann-Reaktion* bezeichnet [52].



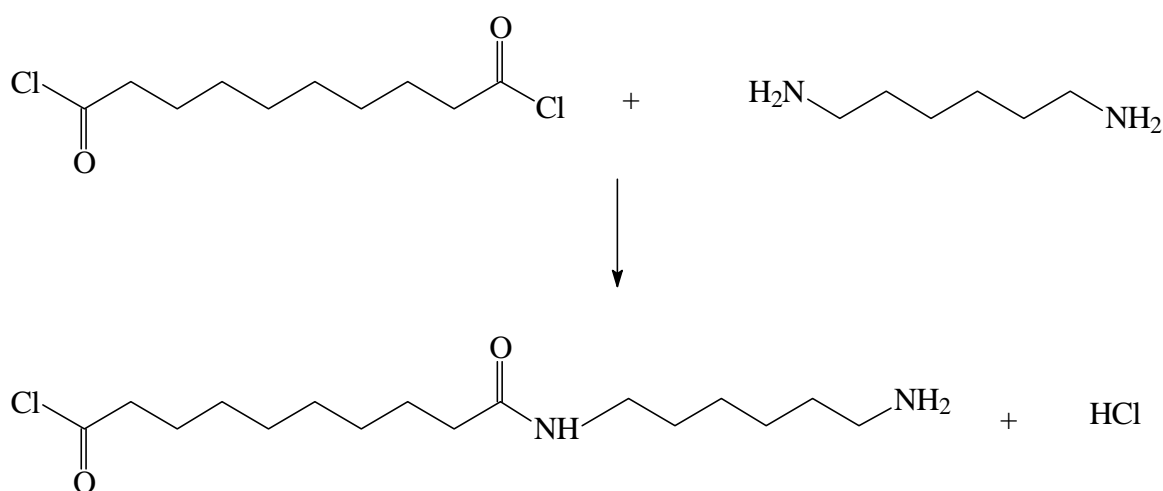
**Abb. 3-1:** Reaktionsmechanismus der nukleophilen Substitution am ungesättigten C-Atom

Die Grenzflächenpolykondensation wurde bisher zur Synthese von Polyamid-, Polyphthalamid-, Polyurethan-, Polysulfonamid-, Polycarbonat- und Poly(phenylester)-Mikrokapseln eingesetzt [5,53], wobei Polyamid-Mikrokapseln am genauesten untersucht sind.

Als Edukte zur Darstellung von Polyamid-Mikrokapseln werden multifunktionelle Amine und Säurechloride eingesetzt. Im Regelfall sind die Amine wasserlöslich, während die Säure-

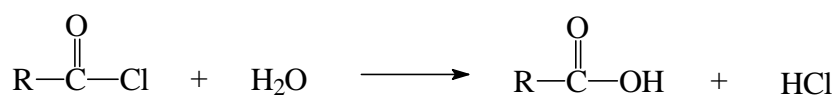
rechloride ausschließlich in der organischen Phase löslich sind. Die Reaktion findet an der Grenzfläche statt, wobei die Membran in die organische Phase wächst. Bisher gibt es noch kein Beispiel für eine Polymerisation in die wäßrige Phase hinein [54,51]. Entscheidend für die Richtung des Membranwachstums ist die in geringem Maße vorhandene Löslichkeit des Amins in der organischen Phase. Verteilungskoeffizienten für ein Diamin in brauchbaren organischen Lösungsmitteln können beispielsweise von  $c_{w\ddot{a}\beta r.}/c_{org.} = 10^2$ - $10^3$  bis zu Werten kleiner als eins variieren.

Das Reaktionsschema läßt sich anschaulich am Beispiel der Nylon-6.10 Synthese aus 1,6-Diaminohexan und Sebacinsäuredichlorid darstellen. Den Hauptschritt der Reaktion stellt die Acylierung des Amins dar (vgl. 3-2).



**Abb. 3-2:** Reaktionsschema der Acylierung von 1,6-Diaminohexan mit Sebacinsäuredichlorid bei Verwendung äquimolarer Konzentrationen

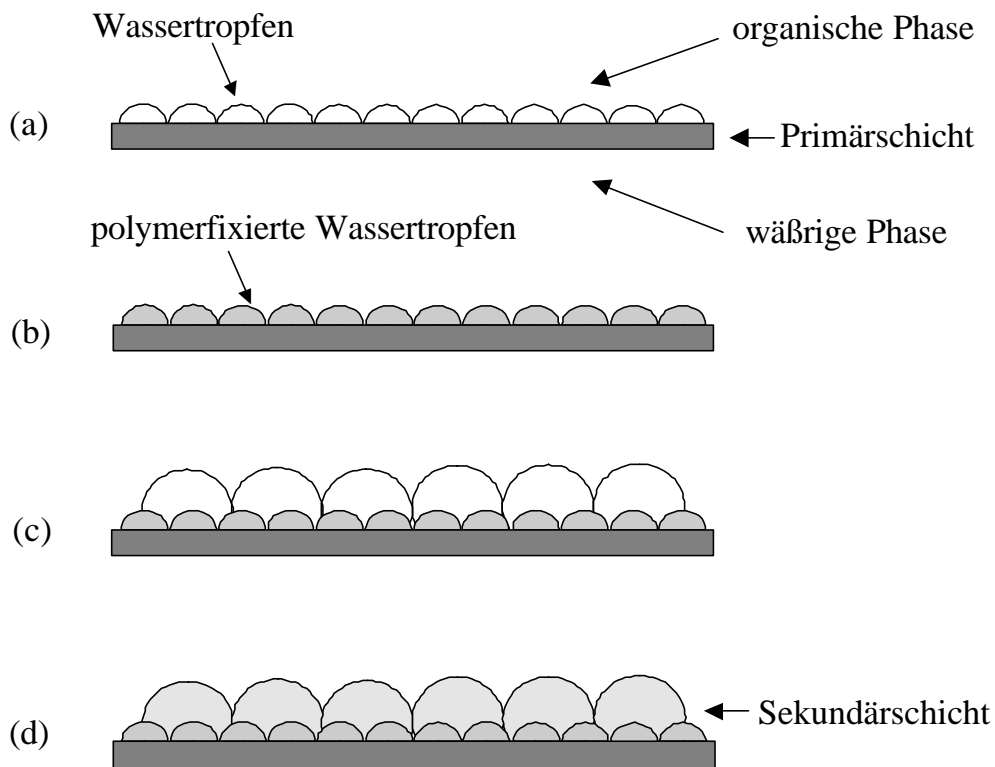
Das hierbei entstehende HCl wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und so aus der Reaktionszone entfernt. Mit der Hauptreaktion konkurriert die in Abb. 3-3 dargestellte Hydrolyse von Säurechlorid-Funktionen, die durch anwesendes Wasser hervorgerufen wird.



**Abb. 3-3:** Reaktionsschema der Hydrolyse einer Säurechloridfunktion

Wenn sie nicht neutralisiert wird, blockiert die gebildete Säure sofort das Amin, das die Grenzfläche bereits durchquert hat, und behindert so das weitere Wachstum der Membran [27]. Das Amin fungiert im Rahmen dieser Desaktivierung als Base und bindet über sein freies Elektronenpaar ein Proton.

Die Polykondensationsreaktion kann in zwei Stufen unterteilt werden: Zu Beginn der Reaktion ist kein Polymer vorhanden, die Geschwindigkeit der Reaktion wird nur bestimmt durch den Transfer von Amin in die organische Phase. Diese Stufe verläuft mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $10^4 - 10^6 \text{ L}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$  und es entsteht eine dichte primäre Polymerschicht. Untersuchungen von *Morgan et al.* [51,54] haben gezeigt, daß die primäre Schicht ein hohes Molekulargewicht hat. Hierfür sind die hohe Geschwindigkeit der Reaktion und die wachsende Wahrscheinlichkeit, daß das Amin auf die Säurechloridengruppe eines Oligomers anstatt auf ein reines Säurechlorid-Monomer trifft, verantwortlich. Der nachfolgende Membranwachstum verläuft deutlich langsamer, da er von der Diffusion desamins durch die Primärschicht bestimmt wird. Die Struktur der nun gebildeten Sekundärmembran unterscheidet sich von der glatten, dichten Primärschicht neben einem niedrigeren Molekulargewicht auch durch eine Vielzahl von Poren. Der Ablauf der Membranbildung wurde von *Janssen et al.* [29,30,31] am Beispiel von Terephthalsäuredichlorid und Diethylentriamin untersucht und mit einem Modell verdeutlicht. Anhand von Abbildung 3-4 läßt sich dieses Modell erklären:



**Abb. 3-4:** Modell der Polyamid-Membranbildung nach Janssen[29]

Nach Bildung der Primärschicht scheiden sich auf der organischen Seite der Membran kleine Wassertöpfchen ab (a), die als Hydratwasser mit dem Amin durch die Membran diffundiert sind. Die Tröpfchen werden mit fortschreitender Polymerisation durch ausfallendes Polymer in ihrer Position fixiert (b). Da die Diffusion durch die Membran zunehmend behindert wird und die Polymerisation somit langsamer wird, haben neu diffundierte Tröpfchen Zeit, zu größeren Tropfen zu koaleszieren (c), bevor sie wieder fixiert werden (d). Im Verlauf der Polymerisation wachsen daher die Tropfen und die resultierenden Poren werden immer größer.

*Enkelmann et al.* [27,28,55] haben die Kinetik der Bildung von Nylon-6.10 untersucht und ein einfaches Zeitgesetz für den Dickenwachstum aufgestellt. Das Geschwindigkeitsgesetz beruht auf mehreren Annahmen:

- 1) Die Reaktion ist diffusionskontrolliert, da die Diffusion des Diamins deutlich langsamer erfolgt, als die Reaktion von Diamin und Säuredichlorid.



- 2) Als Nebenreaktion werden Säurechloridengruppen hydrolysiert. Hierfür verantwortliches Wasser wird vom Diamin durch die Membran transportiert.

Der Dickenwachstum ist unter den genannten Voraussetzungen bestimmt durch folgendes kinetisches Gesetz:

$$\frac{dd}{dt} = K \frac{c_{HD}}{d} - k'd \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet  $t$  die Polymerisationszeit und  $d$  die Membrandicke.  $c_{HD}$  ist die eingesezte Konzentration des Diamins und  $K$  sowie  $k'$  sind Konstanten.  $K$  repräsentiert den Diffusionskoeffizienten vom Diamin durch die Membran, während in  $k'$  die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse enthalten ist.

Wenn die Reaktion beendet ist, wächst die Membrandicke nicht weiter an und es tritt der Grenzfall  $dd/dt = 0$  ein. Die letztlich entstandene Dicke kann formuliert werden als:

$$d_{\infty} = \sqrt{\frac{K}{k'}} \cdot \sqrt{c_{HD}} \quad (3.2)$$

Für die Dicke  $d$  der Membran zu einem beliebigen Zeitpunkt der Polymerisation  $t$  gilt:

$$d = d_{\infty} \sqrt{1 - e^{-2k't}} \quad (3.3)$$

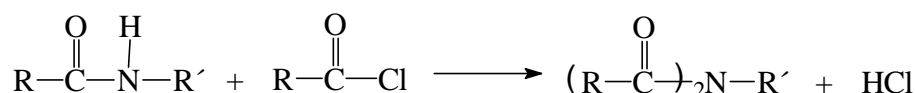
Mit dieser Funktion kann ein experimentell beobachtetes Dickenwachstum angefitet werden und man erhält Werte für  $d_{\infty}$  und  $k'$ . Die zweite noch unbekannte kinetische Größe  $K$  wird durch Anwenden von Gl. (3.2) bestimmt. Eine Einschränkung des kinetischen Modells von *Enkelmann et al.* ist, daß die komplexe Membranstruktur und die Porenbildung nicht berücksichtigt werden.

Faktoren, die die Morphologie und Dicke der Membran maßgeblich beeinflussen, sind die Art des verwendeten organischen Lösungsmittels und der Reaktanden, die Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse der Monomere, sowie die Polymerisationszeit [52,54].

Die Art des organischen Lösungsmittels beeinflußt den Verteilungskoeffizienten des Amins, sowie seine Diffusionsgeschwindigkeit. Aufgrund dieses Einflusses kann die Membrandicke durch Wahl geeigneter Lösungsmittel gesteuert werden. Das Lösungsmittel ist zudem verantwortlich für die Eigenschaften des entstehenden Polymers wie etwa das Quellverhalten und die Permeabilität.

Auch die Wahl der Reaktanden beeinflußt die Charakteristika des gebildeten Polymers. So führen bifunktionelle Monomere zur Ausbildung von kettenförmigen Polymeren, die durch

physikalische Kräfte vernetzen, während der Einsatz höher funktioneller Monomere die Ausbildung chemischer Vernetzungspunkte ermöglicht. Untersuchungen an Nylon-6.10 haben jedoch gezeigt, daß in Ausnahmefällen auch bei der Polymerisation von bifunktionellen Monomeren Verzweigungen und chemische Netzwerkstrukturen ausgebildet werden können [52,56]. Chemische Vernetzungspunkte entstehen durch eine zweite Acylierung der Amidfunktion unter Abspaltung des Amid-Wasserstoffatoms zum Imid (vgl. Abb. 3-5).



**Abb. 3-5:** Reaktionsschema der Imidbildung durch Acylierung eines Amid-Wasserstoffatoms

Die Imidbildung setzt nur dann ein, wenn kein konkurrierendes Amin vorhanden ist und die Reaktion zudem nicht durch sterische Effekte oder geringe Reaktivität behindert wird [56]. Aufgrund dieser Einschränkungen kommt ihr im Normalfall keine Bedeutung zu.

Für jede Polykondensationsreaktion gibt es ein optimales Konzentrationsverhältnis, welches von den verwendeten Reaktanden und Lösungsmitteln abhängig ist und nur empirisch bestimmt werden kann. Da die Grenzflächenpolykondensation eine heterogene Reaktion ist, ist die für homogene Reaktionen geforderte genaue Stöchiometrie der Reaktanden zweitrangig. Die Reaktanden müssen zur Grenzfläche diffundieren und in der dortigen Polymerisationszone liegt Reaktanden-Äquivalenz vor, auch wenn das gesamte System unbalanciert ist. Überdies hat sich experimentell gezeigt, daß bei der Nylon-6.10-Synthese ein leichter Überschuß an Diamin zu höheren Molekulargewichten führt [52].

## 3.2 Rheometer

### 3.2.1 Allgemeine Grundlagen [26,57,58,59,60,61]

Für die praktische Anwendung von Mikrokapseln ist die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften des wandbildenden Polymers unerlässlich. Zu diesen mechanischen Eigen-

schaften zählen die Deformation der Polymere oder ihrer Oberflächen, der Widerstand gegen die Deformation, sowie das letztendliche Materialversagen.

Als Deformation bezeichnet man die relative Verschiebung von Materialelementen eines Körpers, ohne diesen dabei selbst zu zerstören. Sie kann durch Ziehen, Scheren, Komprimieren, Biegen oder Torsion induziert werden und verläuft dabei entweder reversibel oder irreversibel. Eine Deformation erfolgt reversibel, wenn das Polymer elastisch ist. Tritt eine irreversible Deformation auf, so ist dies auf unelastische Eigenschaften, wie beispielsweise viskoses Fließen oder Viskoelastizität, zurückzuführen.

Die Elastizität, die das Deformationsverhalten bestimmt, kann durch drei verschiedene Arten von Moduln beschrieben werden: den *Young-Modul*  $E$ , den Schermodul  $G$  und den Kompressionsmodul  $K_m$ . Der Elastizitäts- oder *Young-Modul* ist gegeben durch den Quotienten aus Zugspannung und korrespondierender Dehnungsdeformation. Mit Hilfe des Schermoduls beschreibt man den Widerstand eines Materials gegen Verformung bei konstant gehaltenem Volumen. Der Kompressionsmodul hingegen drückt den Widerstand eines Materials gegen eine Volumenänderung bei konstanter Form aus.

Setzt man als Materialgesetz das *Hookesche Gesetz* voraus, so können diese Moduln für einfache dreidimensionale isotrope Körper bei kleinen Deformationen zueinander in Beziehung gesetzt werden.

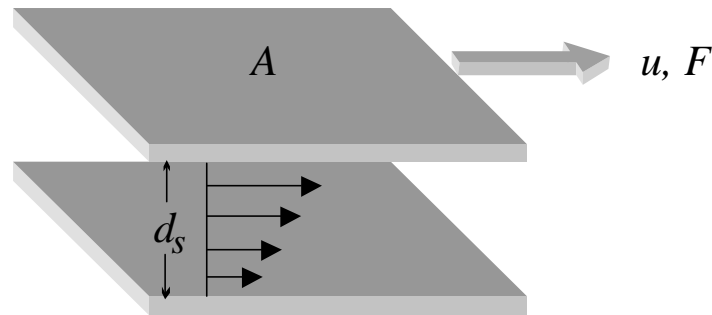
$$E = 2G(1 + \nu_p) = 3K_m(1 - 2\nu_p) \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnet  $\nu_p$  das dreidimensionale Querkontraktionsverhältnis (*Poisson-Zahl*). Dieser Parameter ist definiert als Verhältnis von lateraler, relativer Kontraktion zu longitudinaler Deformation:

$$\nu_p = \frac{(\Delta d^p / d_0^p)}{(\Delta L^p / L_0^p)} \quad (3.5)$$

In dieser Beziehung bezeichnet  $d^p$  den Durchmesser und  $L^p$  die Länge der Probe.

In Rotationsrheometern wird die Deformation einer Probe durch Scherung induziert. In Bezug auf die Scherbeanspruchung unterscheidet man die zwei Extremzustände *Newtonsche Flüssigkeit* und *Hookescher Festkörper*. Die Scherbeanspruchung einer *Newtonschen Flüssigkeit* läßt sich am einfachsten anhand eines Zwei-Platten-Modells (Abb. 3-6) verdeutlichen.

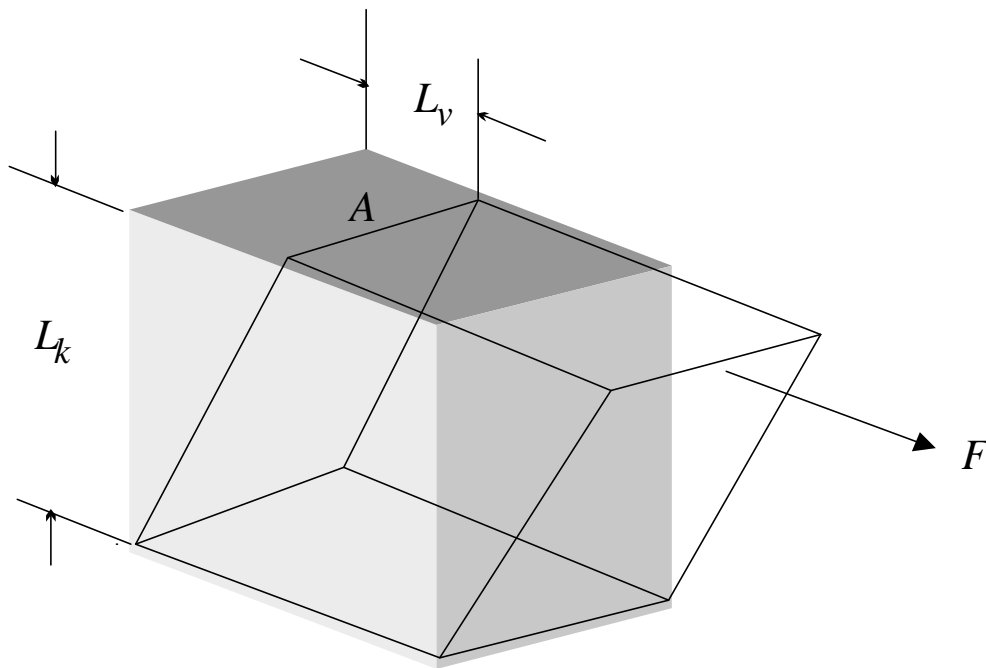


**Abb. 3-6:** Zwei-Platten-Modell der Scherung einer *Newtonschen* Flüssigkeit

Dieses Modell setzt sich aus zwei gleich großen Platten der Fläche  $A$  zusammen, die von einer Flüssigkeit mit der Schichtdicke  $d_s$  getrennt werden. Bei dem Versuch, eine Platte gegenüber der anderen Platte mit der relativen Geschwindigkeit  $u$  zu verschieben, muß pro Flächeneinheit die Kraft  $F/A$  aufgewendet werden. Dieser Quotient wird auch als Schubspannung  $\mathbf{s}$  bezeichnet, er ist proportional zur Scherrate  $\dot{\mathbf{g}} = u/d_s$ . Wird also die Kraft verdoppelt, so verdoppelt sich auch die Scherrate. Der Proportionalitätsfaktor wird *Newtonsche* Viskosität  $\mathbf{h}$  genannt und spiegelt den Widerstand der Flüssigkeit gegenüber dem Fließen wider.

$$\mathbf{s} = \mathbf{h} \cdot \frac{u}{d_s} = \mathbf{h} \cdot \dot{\mathbf{g}} \quad (3.6)$$

Wird ein *Hookescher* Festkörper geschert, so wird er nicht fließen, sondern sofort einen deformierten Zustand annehmen, in welchem er verweilt bis die Scherbeanspruchung abgebrochen wird. Die Deformation wird anschaulich, wenn man ein Volumenelement der Kantenlänge  $L_k$  betrachtet, dessen obere Fläche  $A$  mit der Schubspannung  $\mathbf{s}$  gegen die fixierte untere Fläche verschoben wird (Abb. 3-7).



**Abb. 3-7:** Würfel-Modell der Scherung eines *Hookeschen* Festkörpers

Die Deformation  $\mathbf{g}$  ist gegeben durch das Verhältnis aus verschobener Länge  $L_v$  und Kantenlänge  $L_k$ , sie ist proportional zur Schubspannung. Im Fall des Festkörpers wirkt der Schermodul  $G$  als Proportionalitätsfaktor, der von den elastischen Eigenschaften der Probe bestimmt wird.

$$\mathbf{s} = G \cdot \frac{L_v}{L_k} = G \cdot \mathbf{g} \quad (3.7)$$

### 3.2.2 Grundlagen Rotationsrheometer [59,62,63,64]

Rotationsrheometer dienen zur scherrheologischen Untersuchung von Substanzen. Sie werden in der Praxis in verschiedenen Ausführungen eingesetzt. Grundsätzlich bestehen jedoch alle Varianten aus zwei rotationssymmetrischen Körpern, die eine gemeinsame Mittelachse haben und die Meßflüssigkeit begrenzen. Durch Rotation eines Körpers wird die Schergeschwindigkeit  $\dot{\mathbf{g}}$  vorgegeben. Das wirksame Drehmoment  $M$  wird am zweiten Körper detektiert und erlaubt Rückschlüsse auf die Schubspannung  $\mathbf{s}$ .

Zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens einer Meßprobe stehen im Rotationsrheometer sowohl statische Verfahren, als auch dynamische Verfahren zur Verfügung. Zu den statischen Verfahren zählen Kriech-, Spann- und Relaxationsversuche, bei denen ein Schubspannungs-, beziehungsweise Schergeschwindigkeitsprofil als Sprungfunktion vorgegeben wird. Die Aussagen über elastische und viskose Eigenschaften, die mit diesen Methoden möglich sind, hängen von der Größe der konstanten Belastungsvorgabe ab und gelten ausschließlich für diese Vorgabe („Ein-Punkt-Messung“).

Dynamische, oder Oszillationsversuche, können bei variabler Belastungshöhe durchgeführt werden. Die Aussagen über eine Meßprobe sind hierbei genauer als bei statischen Messungen, da anstelle einer Meßkurve für eine Belastung viele Meßpunkte bei unterschiedlichen Belastungen zur Verfügung stehen. Oszillationsmessungen werden im einfachsten Fall durchgeführt, indem auf eine Probe eine sinusförmige Spannung oder Deformation mit der Kreisfrequenz  $\omega$  gegeben wird. Um die Struktur der Probe während der Messung nicht zu zerstören, dürfen Amplitude und Frequenz der angelegten Schwingung einen substanzspezifischen Grenzwert nicht überschreiten. Die Messungen müssen im linear viskoelastischen Bereich durchgeführt werden, damit gewährleistet ist, daß sich eine Probe bei Entlastung reversibel zurückdeformieren kann. Je nach Charakter der Probe folgt die Antwort des Systems auf die vorgegebene Schwingung umgehend als gleichförmige Schwingung in Phase, oder aber zeitverzögert, also phasenverschoben. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über das Antwortverhalten bei Oszillationsexperimenten.

**Tab. 3-1:** Übersicht über die strukturabhängigen Antworten von Materialien auf eine vorgegebene Schwingung

Vorgabe	mechanische Eigenschaft	Antwort
a) Schubspannung $\mathbf{s}_t = \mathbf{s}_0 \cdot \sin(\mathbf{w}t)$ b) Deformation $\mathbf{g}_t = \mathbf{g}_0 \cdot \sin(\mathbf{w}t)$	idealelastisch	a) $\mathbf{g}_t = \frac{1}{G} \cdot \mathbf{s}_t$ b) $\mathbf{s}_t = G \cdot \mathbf{g}_t$  Vorgabe- und Antwortschwingung verlaufen in Phase, da $G = \text{const.}$
	idealviskos	a) $\dot{\mathbf{g}}_t = \frac{1}{h} \cdot \mathbf{s}_t$ b) $\mathbf{s}_t = h \cdot \dot{\mathbf{g}}_t$  $\mathbf{s}_t$ verläuft in Phase mit $\dot{\mathbf{g}}_t$ , da $h = \text{const.}$ $\mathbf{s}_t$ ist gegenüber $\mathbf{g}$ um einen Winkel von $\mathbf{d} = -\pi/2$ phasenverschoben.
	viskoelastisch	a) $\mathbf{g}_t = \mathbf{g}_0 \cdot \sin(\mathbf{w}t + \mathbf{d})$ b) $\mathbf{s}_t = \mathbf{s}_0 \cdot \sin(\mathbf{w}t + \mathbf{d})$  Verzögerung von $\mathbf{s}_t$ gegenüber $\mathbf{g}$ erfolgt mit $0^\circ > \delta > -90^\circ$

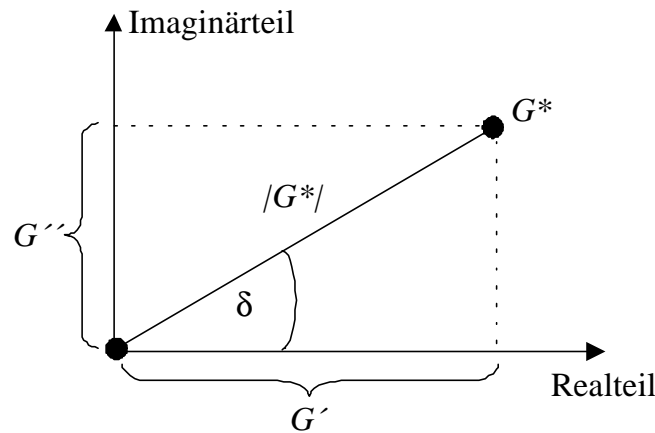
In der allgemein gebräuchlichen dreidimensionalen Rheologie können die Oszillationsversuche zur Bestimmung des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  herangezogen werden. Der Speichermodul dient als Maß der reversibel gespeicherten und rückgewinnbaren Deformationsenergie und repräsentiert somit die elastischen Eigenschaften der Probe-substanz. Er kann formuliert werden als:

$$G' = \frac{S_0}{g_0} \cdot \cos \mathbf{d} \quad (3.8)$$

Der Verlustmodul gibt die Größe der irreversibel an die Umgebung abgegebenen Energie an und bezeichnet daher die viskosen Anteile der Probesubstanz, für ihn gilt:

$$G'' = \frac{S_0}{g_0} \cdot \sin \mathbf{d} \quad (3.9)$$

Wird eine Substanz deformiert, so treten elastisches und viskoses Verhalten gleichzeitig auf. Diese beiden Charakteristika können mit Hilfe eines Vektordiagramms (Abb. 3-8) getrennt dargestellt werden. Das Vektordiagramm besteht aus einer Realachse, auf welcher der Speichermodul  $G'$  aufgetragen wird, und einer Imaginärachse, die den Verlustmodul  $G''$  enthält.



**Abb. 3-8:** Vektordarstellung des komplexen Schubmoduls

Aus der Summe beider Vektoren definiert sich eine neue Größe, der komplexe Schubmodul  $G^*$ . Nach dem Satz von Pythagoras gilt für den Betrag dieses Moduls:

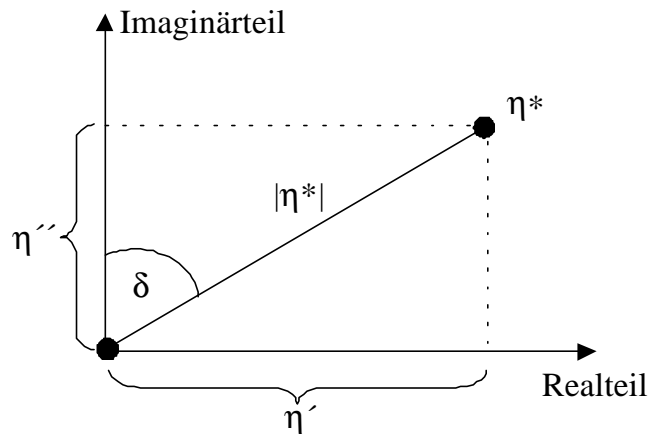
$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (3.10)$$

Anhand von Abbildung 3-3 ist es zusätzlich möglich, ein Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil der Probe zu bestimmen. Dieses Verhältnis wird Verlustfaktor  $\mathfrak{g}$  genannt und über den Phasenverschiebungswinkel  $\mathbf{d}$  ermittelt:

$$\tan \mathbf{d} = \frac{G''}{G'} \quad (3.11)$$



Analog zum komplexen Schubmodul lässt sich mit Hilfe eines Vektordiagramms eine komplexe Viskosität  $\boldsymbol{h}^*$  ausdrücken (Abb. 3-4). Sie setzt sich zusammen aus der Summe des Realteils  $\boldsymbol{h}'$ , der die viskosen Eigenschaften repräsentiert, und des Imaginärteils  $\boldsymbol{h}''$ , der dem elastischen Verhalten Rechnung trägt.



**Abb. 3-9:** Vektordiagramm der komplexen Viskosität

Ihr Betrag ist:

$$|\boldsymbol{h}^*| = \sqrt{(\boldsymbol{h}')^2 + (\boldsymbol{h}'')^2} \quad (3.12)$$

Der Verlustfaktor kann auch aus dem Vektordiagramm der komplexen Viskosität ermittelt werden, in diesem Fall gilt:

$$\tan d = \frac{\boldsymbol{h}'}{\boldsymbol{h}''} \quad (3.13)$$

Die Real- und Imaginärteile von  $G^*$  und  $\boldsymbol{h}^*$  stehen über die folgenden Gleichungen zueinander in Beziehung:

$$\boldsymbol{h}' = \frac{G''}{\boldsymbol{w}} = \frac{\boldsymbol{s}}{\boldsymbol{w} \cdot \boldsymbol{g}_0} \sin d \quad (3.14)$$

$$\boldsymbol{h}'' = \frac{G'}{\boldsymbol{w}} = \frac{\boldsymbol{s}}{\boldsymbol{w} \cdot \boldsymbol{g}_0} \cos d \quad (3.15)$$

Basierend auf den erläuterten theoretischen Grundlagen können verschiedene Oszillationsversuche durchgeführt und ausgewertet werden.

Zu den wichtigsten zählen der Oszillationszeittest (time sweep), der Oszillationsfrequenztest (frequency sweep) und der Oszillationsamplitudentest (strain sweep). Beim Zeittest werden die dynamischen Moduln und der Betrag der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Amplitude und Frequenz gemessen. Dieses Vorgehen erlaubt die Prüfung der zeitlichen Stabilität, aber auch die Analyse der Kinetik von Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen.

Der Frequenztest, der bei konstanter Amplitude aber variabler Frequenz durchgeführt wird, dient zur Bestimmung des elastischen und viskosen Verhaltens der Meßprobe. Zusätzlich kann aus der Kurvenform auf die molekulare Struktur geschlossen werden und das Relaxationszeitspektrum ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Stabilität einer Probe, beziehungsweise zur Eingrenzung des linear viskoelastischen Verhaltens wird ein Amplitudentest eingesetzt. Hierzu wird die Deformationsamplitude bei konstanter Frequenz variiert.

Entsprechend der dreidimensionalen Rheologie ist es auch möglich, die rheologischen Eigenschaften von Grenzflächenfilmen zu analysieren. In diesem Fall werden zweidimensionale Moduln und Viskositäten gemessen, die analog der dreidimensionalen Betrachtungsweise definiert sind, sich von diesen Größen aber durch ihre Einheit unterscheiden. Zweidimensionale Viskositäten werden wie die dreidimensionalen Größen mit  $\mathbf{h}'$ ,  $\mathbf{h}''$  und  $\mathbf{h}^*$  ausgedrückt, während für die zweidimensionalen Moduln die Bezeichnungen  $\mu'$ ,  $\mu''$  und  $\mu^*$  eingeführt werden.

### 3.3 Strömungszelle

Das Deformationsverhalten von Partikeln wie Mikrokapseln und Emulsionstropfen ist bereits in unterschiedlichen Strömungsfeldern sowohl experimentell, als auch theoretisch untersucht worden. Dazu zählen die einfache Rohrströmung, die im Hinblick auf die Übertragung auf biologische Systeme (Mikrozirkulation) relevant ist, die Dehnströmung

und die lineare Scherströmung [65]. Aus dem charakteristischen Verhalten der Partikel können Informationen über ihre mechanischen Eigenschaften wie Elastizität, Deformierbarkeit und Stabilität gewonnen werden. Die lineare Scherströmung, die für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, wird in einer optischen Strömungszelle mit *Couette*-Geometrie erzeugt. Detaillierte Angaben zu Aufbau und Funktion finden sich in Kap. 4.2.1 und 5.2.1.

### 3.3.1 Theorie der kleinen Deformation von Mikrokapseln

Das Verhalten einer Mikrokapsel in linearer Scherströmung ist von *Barthès-Biesel et al.* [66,67,49] intensiv studiert und mit einem theoretischen Modell beschrieben worden. Dieses Modell betrachtet eine Mikrokapsel, die mit einer inkompressiblen *Newtonschen* Flüssigkeit der Viskosität  $\mathbf{Ih}$  gefüllt und von einer unendlich dünnen nicht permeablen Membran umgeben ist. Die Mikrokapsel ist in einer *Newtonschen* Flüssigkeit der Viskosität  $\mathbf{h}$  suspendiert. Hierbei gibt  $\mathbf{I}$  das Viskositätsverhältnis der beiden Flüssigkeiten an. Effekte durch Auftrieb werden vernachlässigt und die *Reynolds*-Zahl der Flüssigkeit bezogen auf die Partikeldimension wird als niedrig angenommen. Diese Mikrokapsel wird im linearen Scherfeld deformiert, wobei der Grad der Deformation durch die globale Deformation  $D$  ausgedrückt wird.

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (3.16)$$

$L$  und  $B$  bezeichnen die Haupt- und Nebenachse der deformierten Mikrokapsel.  $D$  wird einerseits bestimmt durch die elastischen und viskosen Eigenschaften der Membran, hängt andererseits aber auch von der Stärke des Scherfeldes ab. Diese Größe kann durch die dimensionslose Kapillarzah  $C$  angegeben werden.

$$C = \frac{\mathbf{h}\dot{\mathbf{g}}r}{E_s} \quad (3.17)$$

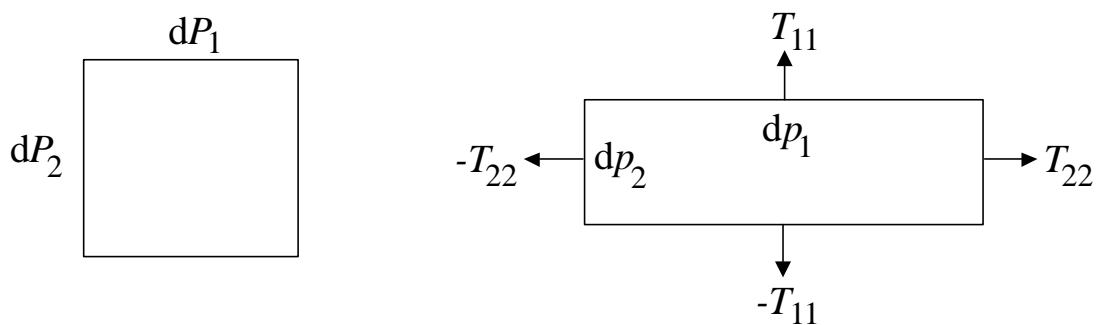
$r$  ist hierbei der Radius der undeformierten Kapsel,  $\dot{\mathbf{g}}$  die Scherrate und  $E_s$  der quasi zweidimensionale Elastizitätsmodul der Membran.

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften von Mikrokapselmembranen kann man verschiedene Modelle wählen. Die drei wichtigsten Varianten der zu diesem Zweck verwendeten Materialgesetze sind:

- *Hooke*
- *Mooney-Rivlin*
- *Skalak*

Die elastischen Konstanten, die mit Hilfe der jeweiligen Gesetze ermittelt werden, besitzen nur in dem durch entsprechende theoretische Randbedingungen begrenzten Rahmen Gültigkeit. So ist es insbesondere bei höheren Deformationen nicht ohne weiteres möglich, elastische Konstanten, die basierend auf unterschiedlichen Theorien bestimmt wurden, gleichzusetzen.

Gemeinsam ist den unterschiedlichen Ansätzen die Betrachtung der Deformation einer zweidimensionalen Membran vernachlässigbarer Dicke. Aufgrund des zweidimensionalen Charakters können dreidimensionale Spannungen durch zweidimensionale Spannungen ersetzt werden, welche wiederum in ihre Komponenten  $T_{11}$  und  $T_{22}$  zerlegbar sind. Die Deformation in der Membranebene wird bestimmt durch den Vergleich eines Linienelementes  $dP$  im Ruhezustand mit seiner Position  $dp(P,t)$  zum Zeitpunkt  $t$  bei Anlegen einer Spannung (vgl. Abb. 3-10)



**Abb. 3-10:** Deformation eines Membranelements; links: Ruhezustand, rechts: deformierter Zustand [49]

Für die zwei Hauptrichtungen der Deformation und Spannung werden auf diese Weise die Dehnungsverhältnisse  $I_1$  und  $I_2$  definiert.

$$\mathbf{I}_1 = dp_1 / dP_1 \quad (3.18)$$

$$\mathbf{I}_2 = dp_2 / dP_2 \quad (3.19)$$

Die Hauptspannungen in der Membranebene  $T_{11}$  ( $= T_1$ ) und  $T_{22}$  ( $= T_2$ ) sind Funktionen dieser Dehnungsverhältnisse und der durch die Materialgesetze vorgegebenen Deformationsenergiefunktion  $w$  („strain-energy-function“) [66].

$$T_i = \frac{1}{\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2} \mathbf{I}_i \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_i} \quad i = 1, 2 \text{ (keine Summation)} \quad (3.20)$$

### Hookesches Materialgesetz

Die gewählte Version des Materialgesetzes stellt eine Anpassung des aus der Mechanik bekannten klassischen Hookeschen Gesetzes auf ein zweidimensionales Kontinuum dar und geht vom Vorliegen linearer Elastizität aus. Zur Beschreibung des elastischen Verhaltens stehen zwei Parameter zur Verfügung: der zweidimensionale Elastizitätsmodul  $E_s^H$  und die zweidimensionale Poisson-Zahl  $\mathbf{n}_s$ . Die Poisson-Zahl gibt das Verhältnis von Querkontraktion und Längsdehnung an [64] und nimmt als zweidimensionale Größe für dreidimensionale Volumen-inkompressible Materialien den Wert  $\mathbf{n}_s = 1$ , sowie für Oberflächen-inkompressible Substanzen den Wert  $\mathbf{n}_s = 1/2$  an. Für die Hauptspannungen gilt [49, 68]:

$$T_{11} = \frac{E_s^H [\mathbf{I}_1^2 - 1 + \mathbf{n}_s (\mathbf{I}_2^2 - 1)]}{2(1 - \mathbf{n}_s^2)} = \frac{1}{\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2} \mathbf{I}_1 \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} = \frac{1}{\mathbf{I}_2} \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} \quad (3.21)$$

Auf der Basis dieser Gleichung, das heißt durch Lösen der Deformationsenergiefunktion  $w$ , kann die Beziehung zwischen den experimentell zugänglichen Größen Deformation  $D$  und Kapillarzahl  $C_H$  formuliert werden.

$$D = \frac{5(2 + \mathbf{n}_s)}{2} C_H \quad (3.22)$$

Diese Beziehung gilt nur für kleine Deformationen. Die Kapillarzahl  $C_H$  definiert sich gemäß Gleichung (3.17), wobei  $E_s^H$  berücksichtigt wird.

Gleichzeitig läßt sich eine einfache Beziehung zum zweidimensionalen Schermodul  $\mathbf{m}_H$  herstellen, da die zweidimensionale Schubspannung  $\mathbf{s}_{2d}$  im Falle einer Scherbean-

spruchung ausgedrückt werden kann als Differenz von  $T_{11}-T_{22}$ . Unter Anwendung von Gleichung (3.21) folgt:

$$\mathbf{s}_{2d} = T_{11} - T_{22} = \frac{E_s^H}{2(1+\mathbf{n}_s^2)} (\mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2 + \mathbf{n}_s (\mathbf{I}_2^2 - \mathbf{I}_1^2)) = \frac{E_s^H}{2(1+\mathbf{n}_s)} (\mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2) \quad (3.23)$$

Der Ausdruck  $(\mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2)$  gibt die Deformation an, so daß für den Schermodul  $\mathbf{m}_H$  als Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Deformation gilt:

$$\mathbf{m}_H = \frac{E_s^H}{2(1+\mathbf{n}_s)} \quad (3.24)$$

### **Mooney-Rivlin Gesetz**

Das *Mooney-Rivlin* Gesetz wendet man häufig zur Beschreibung von Kautschuk-Elastizität an. In der vorliegenden Version wird die Membran als eine unendlich dünne Schicht eines isotropen dreidimensionalen Elastomers behandelt, welches Volumen-inkompressibel ist. Die folgende Beziehung für die Hauptspannungen ist sowohl im Bereich kleiner, als auch im Bereich großer Deformationen gültig [49].

$$T_{11} = \frac{E_s^{MR}}{3\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2} \left\{ \Psi \left[ \mathbf{I}_1^2 - \frac{1}{(\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2)^2} \right] + \Psi' \left[ (\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2)^2 - \frac{1}{\mathbf{I}_1^2} \right] \right\} = \frac{1}{\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2} \mathbf{I}_1 \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} = \frac{1}{\mathbf{I}_2} \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} \quad (3.25)$$

wobei gilt:

$$\mathbf{Y} + \mathbf{Y}' = 1 \quad (3.26)$$

Im Bereich kleiner Deformationen können die Koeffizienten  $\mathbf{Y}$  und  $\mathbf{Y}'$  bei der Berechnung der Deformationsenergiefunktion vernachlässigt werden und zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften steht nur ein Parameter  $E_s^{MR}$  zur Verfügung. Hierbei bezeichnet  $E_s^{MR}$  einen quasi zweidimensionalen Elastizitätsmodul, welcher sich aus dem Produkt eines Bulk-Elastizitätsmoduls  $E$  und der Materialdicke  $d$  zusammensetzt.

$$E_s = E \cdot d \quad (3.27)$$

Die Beziehung zwischen Deformation  $D$  und Kapillarzahl  $C_{MR}$  lautet im Fall des *Mooney-Rivlin* Materialgesetzes

$$D = \frac{25}{4} C_{MR} \quad (3.28)$$

Die Kapillarzahl  $C_{MR}$  berücksichtigt den für ein *Mooney-Rivlin* Materialgesetz gültigen Modul  $E_s^{MR}$ .

Analog zur schon beim *Hookeschen* Gesetz in Gl. (3.23) und (3.24) angewendeten Weise können auch der nach *Mooney-Rivlin* bestimmte Elastizitätsmodul und der auf selbem Gesetz basierende zweidimensionale Schermodul  $\mathbf{m}_{MR}$  korreliert werden. Dabei erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$\mathbf{m}_{MR} = \frac{E_s^{MR}}{3} \quad (3.29)$$

Das nichtlineare *Mooney-Rivlin* Gesetz ist unter bestimmten Bedingungen ein Spezialfall des allgemeineren linearen *Hookeschen* Gesetzes: unter der Voraussetzung reiner Scherung und kleiner Deformationen sind die Schermoduln  $\mathbf{m}_H$  und  $\mathbf{m}_{MR}$  äquivalent, so daß die für das *Hookesche* Gesetz gültige Gleichung (3.24) auch für  $\mathbf{m}_{MR}$  angewendet werden kann. Ein Volumen-inkompressibles *Mooney-Rivlin* Material entspricht im *Hookeschen* Ansatz einer *Poisson-Zahl*  $\mathbf{n}_s = 1/2$  und es gilt

$$\mathbf{m}_{MR} = \frac{E_s^{MR}}{2(1+1/2)} = \frac{E_s^{MR}}{3} \quad (3.30)$$

Diese eingeschränkte Lösung des *Hookeschen* Gesetzes entspricht – wie oben postuliert – dem mit *Mooney-Rivlin* aufgestellten Zusammenhang zwischen Scher- und Elastizitätsmodul.

### **Skalak Gesetz**

Das *Skalak* Gesetz wurde eingeführt, um das elastische Verhalten von Erythrozyten-Membranen besser beschreiben zu können. Es berücksichtigt die Scherfähigkeit der Membranen und den großen Widerstand gegen eine Oberflächenänderung. Die Gültigkeit dieses zweidimensionalen Gesetzes umfaßt kleine und große Deformationen, wobei zwei Parameter  $E_s^{SK}$  und  $A_s$  zur Verfügung stehen. Der Modul  $A_s$  entspricht Flächenänderungen und nimmt Werte an, die zu einem Verhältnis  $A_s/E_s^{SK} \gg 1$  korrespondieren [49]. Für die Hauptspannungen gilt im *Skalak*-Ansatz

$$T_{11} = \frac{E_s^{SK}}{4} \frac{\mathbf{I}_1}{\mathbf{I}_2} (\mathbf{I}_1^2 - 1) + A_s \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2 (\mathbf{I}_1^2 \mathbf{I}_2^2 - 1) = \frac{1}{\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2} \mathbf{I}_1 \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} = \frac{1}{\mathbf{I}_2} \frac{\partial w}{\partial \mathbf{I}_1} \quad (3.31)$$

Der Zusammenhang zwischen Deformation  $D$  und Kapillarzahl  $C_{SK}$ , der aus der Deformationsenergiefunktion  $w$  berechnet wird, ist gegeben als

$$D = \frac{5}{4} \frac{\left( 3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2 \right)}{\left( \frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2} \right)} C_{SK} \quad (3.32)$$

Die Kapillarzahl  $C_{SK}$  berücksichtigt hierbei  $E_s^{SK}$ . Betrachtet man bei reiner Scherung die Schubspannung als Differenz von  $T_{11}$  und  $T_{22}$ , so erhält man in Anlehnung an Gl. (3.23) und Gl. (3.24) eine Beziehung zwischen  $E_s^{SK}$  und dem zweidimensionalen Schermodul  $\mathbf{m}_{SK}$ .

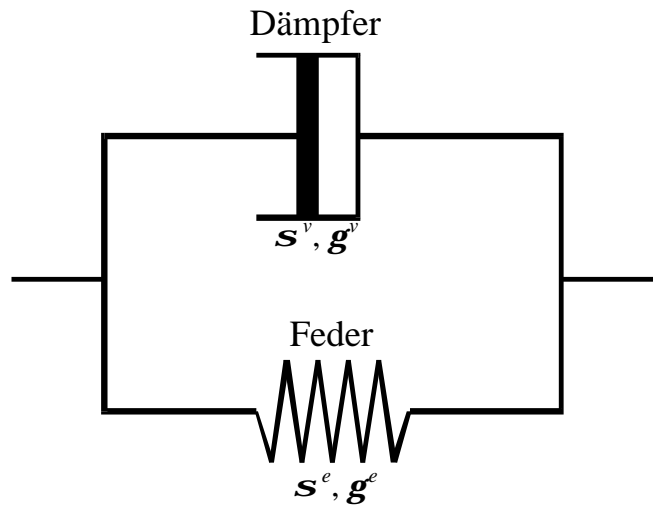
$$\mathbf{m}_{SK} = \frac{E_s^{SK}}{4} \quad (3.33)$$

Die vorgestellten Materialgesetze beschreiben ausschließlich elastische Membraneigenschaften. Um ihre Gültigkeit auf den Bereich der Viskoelastizität auszudehnen, müssen sie jeweils um einen Term  $T^v$  ergänzt werden. Dieser Term berücksichtigt die viskosen Eigenschaften, die durch die Membranviskosität  $\mathbf{h}_s$  bestimmt sind.

$$T_{11}^v = 2\mathbf{h}_s \frac{\partial \mathbf{I}_1 / \partial t}{\mathbf{I}_1} \quad (3.34)$$

$\partial \mathbf{I}_1 / \partial t$  bezeichnet in dieser Beziehung eine zeitliche Ableitung.  $T^v$  darf zum elastischen Term addiert werden, da das Membranverhalten durch ein einfaches lineares *Kelvin-Voigt*-Modell (Abb. 3-11,[64]) beschrieben wird, in welchem der Spannungstensor  $\mathbf{s}$  als Summe der elastischen und viskosen Beiträge  $\mathbf{s}^e$  und  $\mathbf{s}^v$  definiert ist [67]. Hierbei wird ein einfaches physikalisches Modell zugrunde gelegt: die Parallelschaltung eines Dämpfers und einer Feder. Der Dämpfer repräsentiert viskoses Verhalten, während die Feder die elastischen Eigenschaften ausdrückt.





**Abb. 3-11:** Ersatzschaltbild eines *Voigt*-Festkörpers: Parallelschaltung eines Dämpfers und einer Feder

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}^e + \mathbf{s}^v \quad (3.35)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}^e = \mathbf{g}^v \quad (3.36)$$

Generell unterscheidet man gemäß der theoretischen Vorhersagen von *Barthès-Biesel et al.* [67] drei verschiedene charakteristische Verhalten von Mikrokapseln im Scherfeld, die von den Eigenschaften der Kapselwandung bestimmt werden. Die Kapsel-Membran kann in den Extremfällen rein elastische oder rein viskose Eigenschaften aufweisen, oder beide Eigenschaften als Viskoelastizität verbinden.

### Rein elastische Membran

Eine Mikrokapsel kann rein elastisches Verhalten aufweisen, wenn die Membranviskosität vernachlässigbar klein ist. Das Verhalten ist in erster Ordnung charakterisiert durch einen über alle Scherraten konstanten Orientierungswinkel des entstehenden Ellipsoids von  $\mathbf{q} = 45^\circ$ . Die Deformation der Mikrokapsel hängt linear von der Kapillarzahl ab, wobei die entsprechende Funktion durch das gewählte Materialgesetz bestimmt wird (vgl. Gleichungen (3.22), (3.28) und (3.32)).

**Viskoelastische Membran**

Sobald die Membran eine meßbare Viskosität  $\mathbf{h}$  hat, wird das Verhalten einer Mikrokapsel im linearen Scherfeld sowohl durch ihre elastischen, als auch durch ihre viskosen Anteile beeinflußt. Im Bereich niedriger Kapillarzahlen liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der Deformation und der Kapillarzahl vor, bei höheren Kapillarzahlen nähert sich die Deformation jedoch asymptotisch einem Grenzwert  $D_\infty$

$$D_\infty = \frac{5C}{2b} \quad (3.37)$$

Hierbei gibt die *Deborah-Zahl*  $b$  das Verhältnis der Membranrelaxationszeit  $\mathbf{h}/E_s$  zur Scherzeit („shear time“)  $\dot{\mathbf{g}}^{-1}$  an.

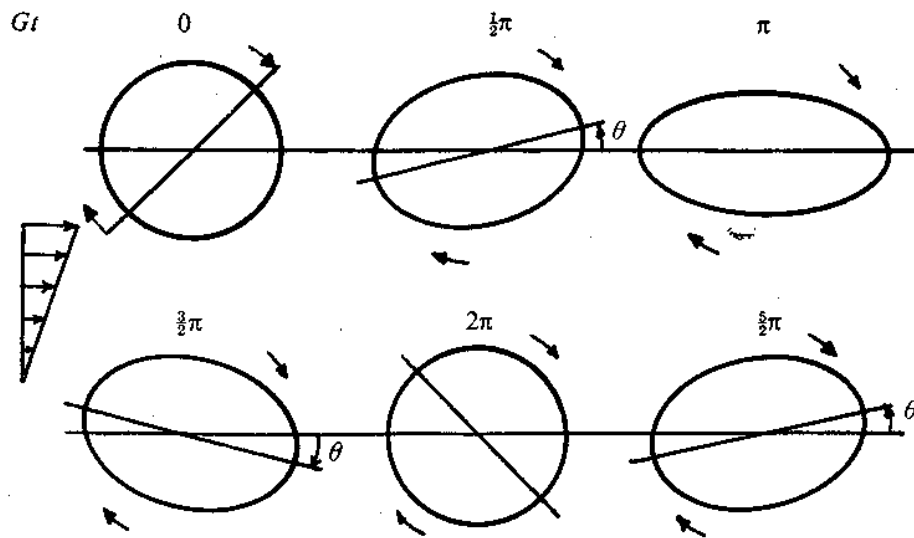
$$b = \frac{\mathbf{h}_s \dot{\mathbf{g}}}{E_s} \quad (3.38)$$

$$D_\infty = \frac{5 \mathbf{h} r}{2 \mathbf{h}_s} \quad (3.39)$$

Der Orientierungswinkel  $\mathbf{q}$  der Mikrokapsel im linearen Scherfeld fällt bei viskoelastischem Wandmaterial von anfangs  $45^\circ$  auf  $0^\circ$  ab.

**Rein viskose Membran**

Wenn elastische Eigenschaften vernachlässigbar klein sind, wird das Verhalten einer Mikrokapsel gänzlich durch die Membranviskosität gesteuert. Die Kapsel erreicht in diesem Fall keine stabile deformierte Form, stattdessen tritt ein kontinuierliches Aufblähen und Abschwellen ein. Dieser Vorgang wird von einer Oszillation des Anstellwinkels zwischen  $+45^\circ$  und  $-45^\circ$  begleitet.



**Abb. 3-12:** Scherinduzierte Deformation einer Mikrokapsel mit sehr viskoser Membran [67]

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Grenzflächenrheometer

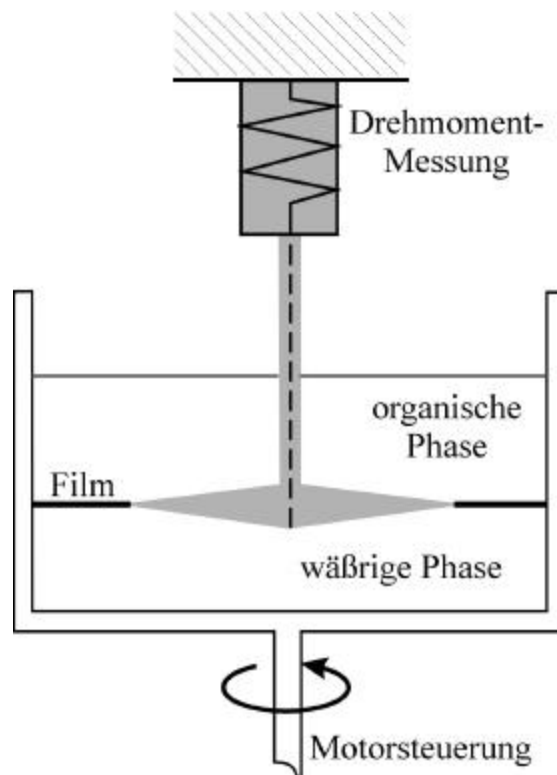
#### 4.1.1 Aufbau und Funktion



**Abb. 4-1:** Photographie des Grenzflächenrheometers: Modifikation des Rheometers RFS II der Firma Rheometrics Scientific

Die scherrheologischen Eigenschaften einer ebenen Membran werden in einem speziell für zweidimensionale Messungen modifizierten Rheometer durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein konventionelles Rotationsrheometer RFS II der Firma Rheometrics Scientific, dessen üblicher Drehmomentaufnehmer durch eine speziell konstruierte Torsionsraute (Meßstempel) ersetzt wurde. Die Apparatur ist in den Abbildungen 4-1 und 4-2 dargestellt. Bedingt durch den Aufbau werden mit dem Grenzflächenrheometer zweidimensionale rheologische Größen bestimmt.

Zu Beginn einer Messung wird der Meßstempel präzise in die Phasengrenze zwischen organischer und wäßriger Phase gebracht. An dieser Phasengrenze bildet sich zwischen Gefäßwandung und Stempel durch Polymerisation eine haftende Membran. Die Funktionsweise des Rheometers beruht auf dem *Couette*-Prinzip: durch Rotation des Meßbechers wird eine Deformation induziert, die durch die Membran abhängig von ihren Materialeigenschaften übertragen und am Meßstempel als Drehmoment detektiert wird.



**Abb. 4-2:** Schematische Zeichnung des Grenzflächenrheometers: Querschnitt

### 4.1.2 Präparation der ebenen Membran

Die Synthese einer ebenen chemisch vernetzten Polyamidmembran beruht auf der Grenzflächenpolykondensationsreaktion von 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und Sebacinsäuredichlorid.

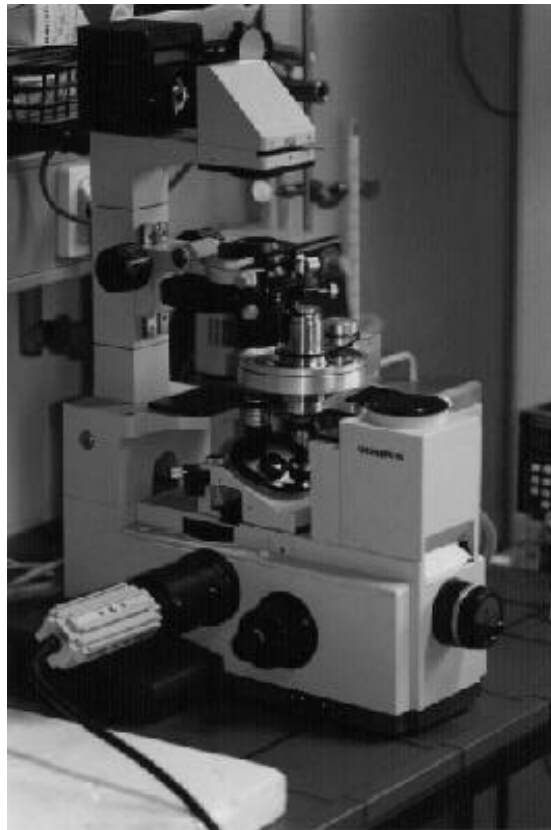
30 mL einer wäßrigen Triamin-Lösung (10 mmol/L in 10 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) wurden im Meßbecher des Rheometers vorgelegt und nach Positionierung des Meßstempels an der Phasengrenze Wasser/Luft mit 30 mL der organischen Phase überschichtet. Diese Phase enthielt 1 mmol /L Säuredichlorid in Silikonöl der Viskosität  $\eta = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Gleichzeitig mit der Zugabe des zweiten Monomers wurde die Messung gestartet. In der Regel wurde zuerst ein Oszillationszeittest durchgeführt, gefolgt von einem Frequenz- und einem Amplitudentest. Die Messungen erfolgten in allen Fällen bei Raumtemperatur.

Neben dem genannten System wurden auch Membranen untersucht, die unter Verwendung der Monomere 1,6-Diaminohexan, Diethylentriamin, beziehungsweise Triethylentetramin synthetisiert wurden. Für sie galten analoge Präparationsschritte.

## 4.2 Strömungszelle

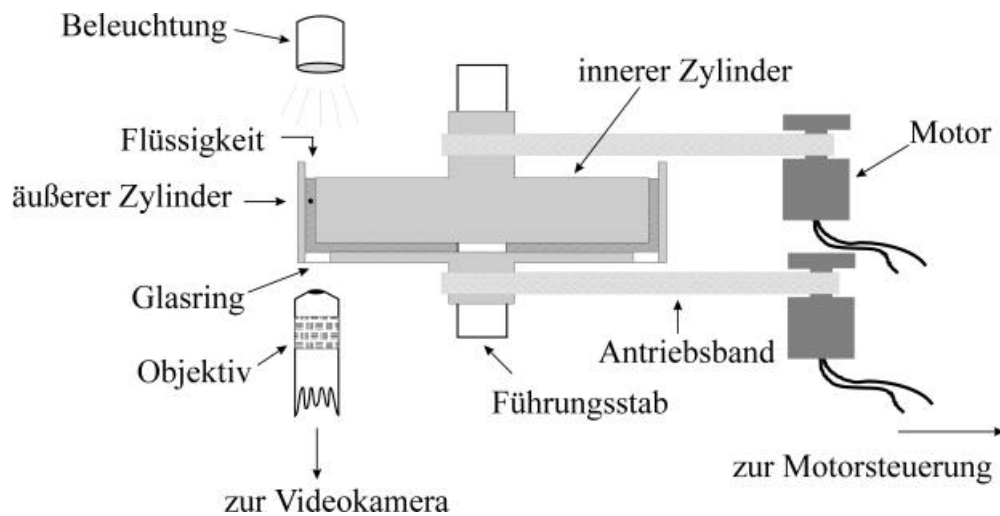
### 4.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Zur Deformationsuntersuchung von Mikrokapseln wurde eine Strömungszelle eingesetzt, die von *Leonhard* [69] speziell konstruiert wurde. Abbildung 4-3 zeigt ein Photo dieser Apparatur.

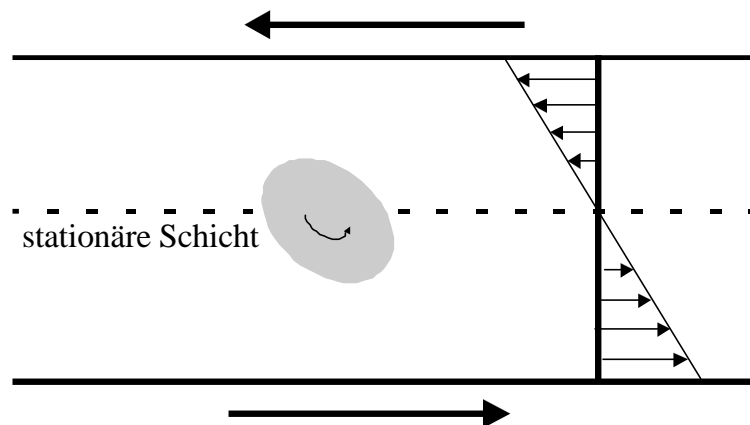


**Abb. 4-3:** Photographie der Strömungszelle, die in den Objektisch eines inversen Mikroskops eingebaut ist (nach Leonhard [69])

Die Strömungszelle basiert auf einer *Couette*-Geometrie [70]: sie besteht aus zwei ineinander gelagerten, koaxial angeordneten Zylindern, die einen mit dem Meßsystem befüllten Spalt begrenzen (siehe Abb. 4-4). Das Meßsystem besteht aus einer viskosen kontinuierlichen Phase, in der wenige Mikrokapseln dispergiert sind. Durch entgegengesetzte Rotation der Zylinder wird im Spalt ein lineares Scherfeld variabler Stärke induziert. Der äußere Zylinder hat einen Glasboden, so daß die dynamischen Vorgänge im Spalt von unten über ein an eine Videokamera gekoppeltes inverses Mikroskop verfolgt werden können. Die Beobachtungsrichtung liegt also senkrecht zur Scherebene. Um die Mikrokapseln während des Schervorgangs im Beobachtungsbereich des Mikroskops zu fixieren, müssen sie in ihrer Translationsbewegung gehemmt werden. Dies gelingt, indem man die Partikel durch Regulieren der Zylinder-Drehgeschwindigkeiten in die stationäre Schicht des Scherfeldes bringt (vgl. Abb. 4-5).



**Abb. 4-4:** Schematische Zeichnung der Strömungszelle, Querschnitt



**Abb. 4-5:** Deformierter Partikel in stationärer Schicht der *Couette*-Strömung

#### 4.2.2 Präparation der Mikrokapseln

Sphärische Mikrokapseln wurden nach einer Modifikation der von *T.M.S. Chang* [71] eingeführten Grenzflächenpolykondensationsmethode synthetisiert. Hierbei mußten die besonderen Anforderungen der optischen Strömungszelle an die äußere Phase durch Verwendung eines Lösungsmittels hoher Viskosität berücksichtigt werden.



Einige Tropfen einer wäßrigen Lösung von 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan (10 mmol/L) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 mmol/L) wurden in etwa 3 mL reinem Silikonöl der Viskosität  $\boldsymbol{h} = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  emulgiert. Die hierbei gebildeten Emulsionstropfen hatten einen Durchmesser in der Größenordnung von 400  $\mu\text{m}$ . Diese Emulsion wurde in eine Lösung von Sebacinsäuredichlorid (1 mmol/L) in Silikonöl überführt. Eine weitere mechanische Beanspruchung des Systems wurde vermieden, so daß die sich bildenden Mikrokapseln sehr langsam sedimentierten. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde durch die hohe Viskosität und den geringen Dichteunterschied  $\Delta \boldsymbol{r} = 0.042 \text{ g/cm}^3$  ( $\boldsymbol{r}_{\text{wäßr.}} = 1.007 \text{ g/cm}^3$ ,  $\boldsymbol{r}_{\text{org.}} = 0.965 \text{ g/cm}^3$ ) limitiert. Die Polymerisation setzte unverzüglich ein und wurde nach verschiedenen Zeiten (5 - 60 Minuten) durch Entfernen der gebildeten Kapseln aus dem monomerhaltigen Silikonöl abgebrochen.

Zusätzlich wurden Mikrokapseln unter Verwendung von 1,6 Diaminohexan synthetisiert (10 mmol/L). Die Herstellung verlief analog zur vorgestellten Prozedur. Die Dauer der Polymerisation wurde jedoch auf 2 – 10 Minuten beschränkt.

### 4.2.3 Meßablauf

Die Strömungszelle wurde mit reinem Silikonöl ( $\boldsymbol{h} = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) befüllt und für eine Messung vorbereitet. Daraufhin wurde eine geringe Zahl an Mikrokapseln unter möglichst geringer mechanischer Beanspruchung in den Meßspalt überführt. Dort wurden sie so lange belassen, bis sie durch Sedimentation die Mitte des Meßspalts erreichten und eine optimale Beobachtung mit dem angeschlossenen Videosystem gewährleisteten. Die Deformation einer im Beobachtungsfeld gehaltenen Mikrokapsel erfolgte durch entgegengesetzte Beschleunigung der Zylindermotoren. Dabei wurden die dynamischen Vorgänge mit einer Hochgeschwindigkeitskamera des Typs Motion Corder Analyzer SR Ultra (Kodak) bei einer maximalen Frequenz von 250 Bildern pro Sekunde aufgezeichnet. Die Erfassung der aufgewendeten Scherraten erfolgte durch zeitabhängige Speicherung mit Hilfe eines Personal Computers. Eine detaillierte Beschreibung hierzu findet sich bei *Leonhard* [69]. Zur Auswertung wurden Momentaufnahmen der deformierten Kapsel mit der entsprechenden

Scherrate korreliert und über die Bildverarbeitungssoftware Optimas 6.0 (Stemmer Imaging) geometrisch vermessen.

## 4.3 Ergänzende Messungen

### 4.3.1 Grenzflächenspannung

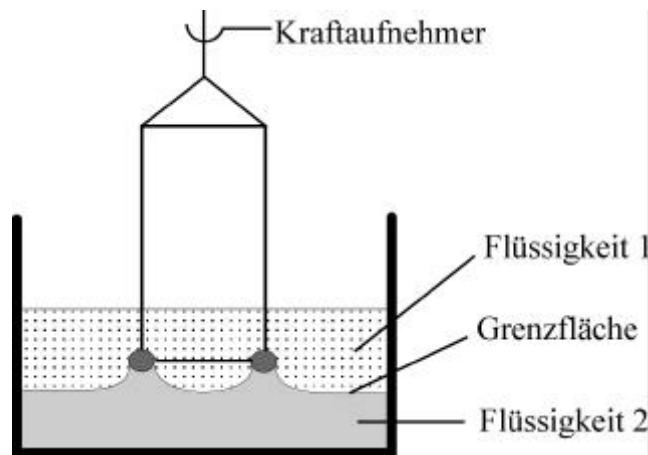
Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Grenzflächenspannung von Emulsionssystemen, die in ihrer Zusammensetzung den verwendeten Mikrokapsel-Systemen (vgl. Kap. 4.2.2) entsprachen. Zu diesem Zweck wurde die Polymerisation dieser Systeme unterdrückt, indem als organische Phase anstelle eines monomerhaltigen Silikonöls reines Silikonöl eingesetzt wurde. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß ein Weglassen der geringen Säuredichlorid-Konzentration die Grenzflächenspannung nicht meßbar beeinflußt.

Zur Ermittlung der Grenzflächenspannung, sowie zur Bestimmung der Dichte der verwendeten Phasen wurde ein vollautomatisches Prozessor-Tensiometer K12 der Firma Krüss GmbH eingesetzt.

Die Grenzflächenspannungsmessung mit Hilfe des Tensiometers wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt: nach der Ringmethode und der *Wilhelmy*-Plattenmethode [72, 73]. Die von *Lecomte du Noüy* eingeführte Ringmethode verwendet einen waagrecht aufgehängten Drahting mit bekanntem Radius  $r_R$ , der an ein Wägesystem gekoppelt ist (siehe Abb. 4-6). Dieser Ring wird soweit in das zu vermessende Zweiphasensystem getaucht, bis er genau in der Grenzfläche plaziert ist. In dieser Position springt die schwerere Phase an. Beim nachfolgenden Herausziehen des Rings wirkt neben dem hydrostatischen Gewicht der anhaftenden schwereren Phase die Kraft, die aus der Grenzflächenspannung der Testflüssigkeiten bezogen auf die Kontaktlinie resultiert. Die Grenzflächenspannung  $\sigma_{Grenz}$  ist dem Kraftmaximum  $F_{max}$ , bei dem die anhaftende Flüssigkeitslamelle abreißt, proportional.

$$\mathbf{s}_{Grenz} = \frac{F_{max} - F_{Ring}}{4pr_R} \quad (4.1)$$

Hierbei berücksichtigt  $F_{Ring}$  das Eigengewicht des Rings.

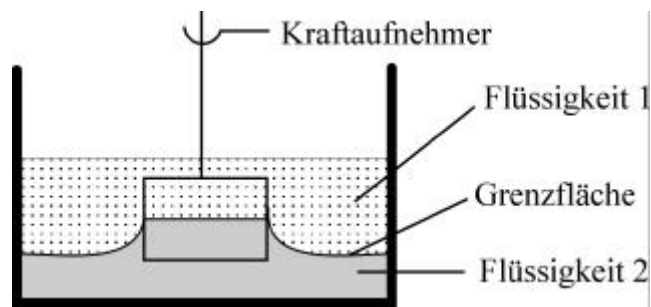


**Abb. 4-6:** Ringmethode nach *Lecomte du Noüy* zur Bestimmung der Grenzflächenspannung

Das Funktionsprinzip der *Wilhelmy*-Plattenmethode ist ähnlich. Ein dünnes Platin-Plättchen mit dem Umfang  $U$  wird senkrecht in die Grenzschicht des Zweiphasensystems eingebracht (siehe Abb. 4-7). Die schwerere Phase benetzt das Plättchen, indem sie an ihm als Lamelle nach oben zieht. Die senkrecht nach unten wirkende Komponente der Grenzflächenkraft wird von einer angeschlossenen Waage als Gewichtsänderung registriert. Es wird also die Kraft  $F$  gemessen, mit der das benetzte Plättchen nach unten gezogen wird.

$$\mathbf{s}_{Grenz} = \frac{F}{U \cos \mathbf{q}_k} \quad (4.2)$$

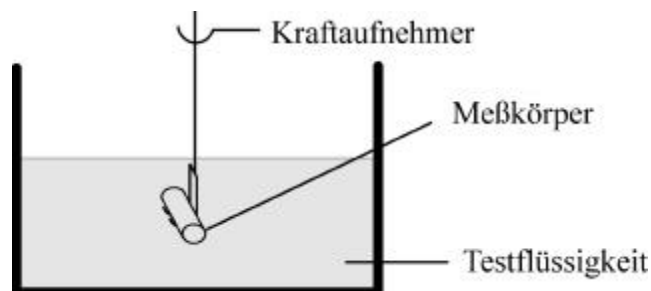
Der Kontaktwinkel  $\mathbf{q}_k$  an einem Platinplättchen ist erfahrungsgemäß  $\mathbf{q}_k = 0^\circ$ , so daß  $\mathbf{s}_{Grenz}$  bei bekanntem Umfang leicht zu berechnen ist.



**Abb. 4-7:** Wilhelmy-Plattenmethode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung

### 4.3.2 Dichtemessung

Zur Dichtemessung im Tensiometer verwendet man einen speziellen Glaskörper bekannter Dichte, den man auf einem Meßhaken liegend in die Testflüssigkeit taucht (siehe Abb. 4-8, [74]). Die Testflüssigkeit hat in der Regel eine niedrigere Dichte. Über das angeschlossene Wägesystem wird verfolgt, wie groß der durch die unterschiedlichen Dichten induzierte Auftrieb des Meßkörpers in der Flüssigkeit ist. Aus den Meßdaten ist die Dichte der Testflüssigkeit berechenbar.



**Abb. 4-8:** Vorrichtung zur Dichtebestimmung einer Testflüssigkeit

### 4.3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um kristalline oder amorphe Eigenschaften der synthetisierten Polyamidfilme aufzuklären, wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Die Messungen wurden in einem Siemens D5000 Diffraktometer mit Szintillationskamera durchgeführt. Als Röntgenquelle diente ein Siemens Krystalloflex Generator, dessen ausgehende Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_w = 0.15406$  nm mit einem Quarz-Monochromator gefiltert wurde.

Die Polyamidfilme wurden im feuchten Zustand zwischen Mylar-Folie gegeben und in einem Bereich der Braggwinkel von  $2 - 90^\circ$  analysiert.

### 4.3.4 Kalorimetrische Untersuchung mit der DSC

Kalorimetrische Untersuchungen dienen wie die Röntgendiffraktometrie zur Analyse struktureller Charakteristika der Polyamidfilme. Sie wurden mit dem DSC-2 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden geringe Mengen getrockneten Polyamid-Materials in spezielle Pfännchen eingewogen und verschlossen. Die parallelen Messungen an der Probe und einem leeren Referenzpfännchen wurden nach Equilibrierung in einem Temperaturbereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt und mehrmals wiederholt.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

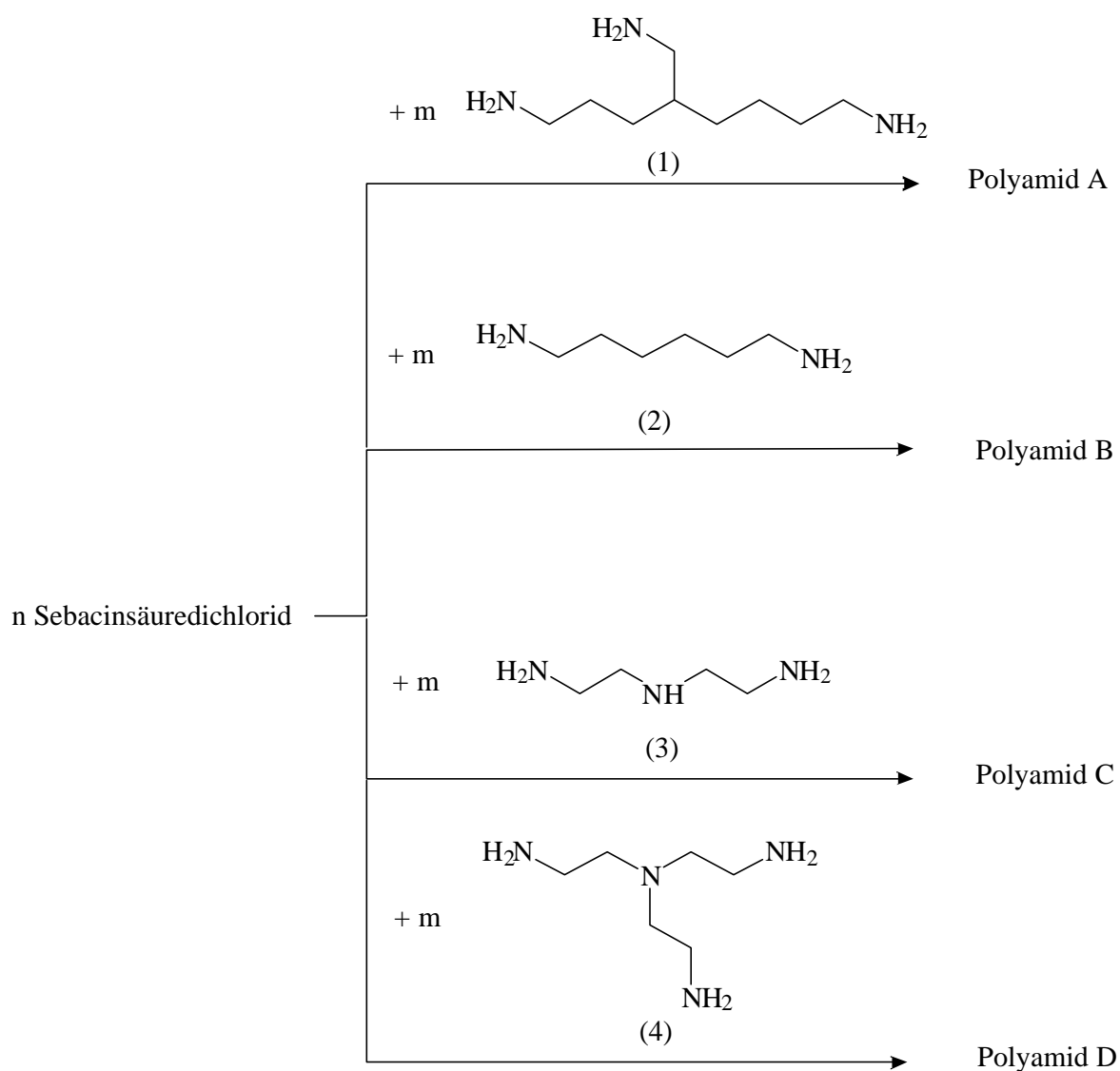
## 5.1 Grenzflächenrheometer

### 5.1.1 Auswahl eines geeigneten Meßsystems

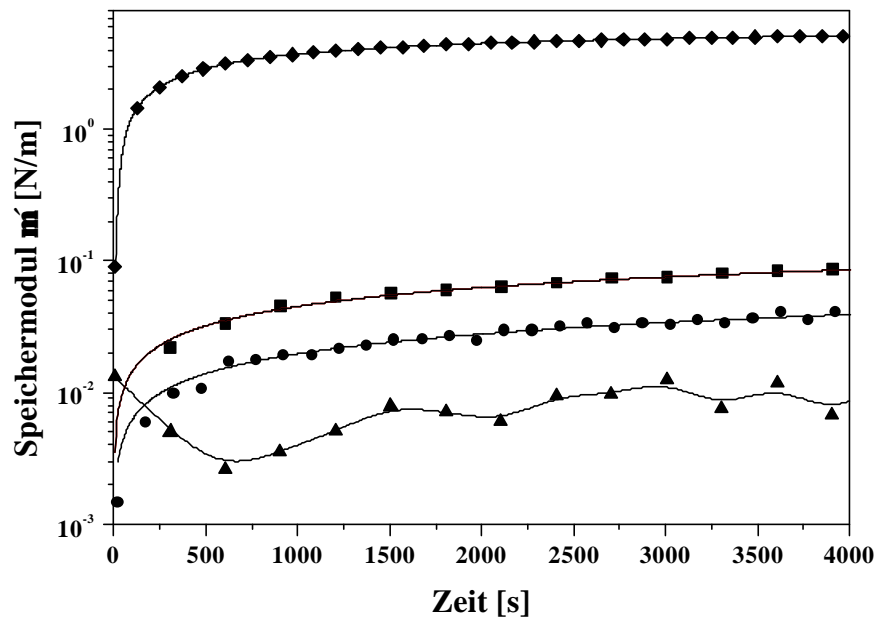
Das Grenzflächenrheometer ist im Vergleich zur optischen Strömungszelle die einfachere Alternative, wenn es darum geht ein Polyamid-Membranmaterial mit geeigneten mechanischen Eigenschaften und Polymerisationsverhalten auszuwählen. Um Deformationen in der Strömungszelle analysieren zu können, sollte die Membran weder einen zu hohen Elastizitätsmodul  $E_s$ , noch einen zu niedrigen haben. Bei zu hohem Elastizitätsmodul kann die Kapsel nicht mehr deformiert werden und eine Analyse in der Strömungszelle erübrigt sich. Bei zu niedrigem Elastizitätsmodul  $E_s$  besteht die Gefahr, daß die Kapsel schon beim Einfüllen zerstört wird, oder generell ihr Verhalten nicht von dem eines Emulsionstropfens ( $\sigma_{Grenz} = 33 \text{ mN/m}$ ) unterschieden werden kann. In Experimenten haben sich diejenigen Kapseln als ideal erwiesen, für deren Membranen mit Hilfe des Grenzflächenrheometers Speichermoduln  $\mu'$  im Bereich von  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ N/m}$  bestimmt wurden. Zudem ist eine schnell einsetzende Filmbildung wünschenswert, um den Zeitaufwand der Untersuchungen gering zu halten.

#### 5.1.1.1 Wahl des Polyamidsystems

In Vorversuchen wurde das Polymerisationsverhalten der in Abb. 5-1 aufgelisteten Amine 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan (1), 1,6-Diaminohexan (2), Diethylentriamin (3) und Triethyltetramin (4) mit Hilfe des Grenzflächenrheometers verglichen. Die Ergebnisse von Oszillationszeittests für Systeme bestehend aus jeweils 10 mmol/L Amin und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid sind in Abb. 5-2 zusammengefaßt, wobei der Speichermodul  $\mu'$  Auskunft über die elastischen Eigenschaften des Polyamids gibt.



**Abb. 5-1:** Übersicht über die Synthese der eingesetzten Polyamidsysteme (*n, m*: Reaktionsvariablen)



**Abb. 5-2:** Vergleich des Polymerisationsverhaltens von vier Polyamiden, die bei gleichen Konzentrationsverhältnissen auf unterschiedlichen Amin-Monomeren basieren:

■ - Polyamid A; ◆ - Polyamid B; ▲ - Polyamid C; ● - Polyamid D

(Oszillationszeittests:  $\omega = 2 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0.2 \%$ )

Wie noch in Kap. 5.3.3 genauer behandelt, hat das Polyamid mit 1,6-Diaminohexan (2) als Monomer bereits zu Beginn der Polymerisation einen vergleichsweise hohen Speichermodul und es eignet sich nicht mehr für Deformationsstudien. Das Monomer Diethylentriamin (3) eignet sich überraschenderweise auch nicht für Messungen im Rheoskop, da die gemessenen Werte des Speichermoduls im Bereich der Nachweisgrenze des Rheometers liegen und nicht schlüssig entschieden werden kann, ob überhaupt Netzwerkbildung eingetreten ist. Dies ist in der Tat überraschend, da Polyamide aus Diethylentriamin und Sebacinsäuredichlorid [41,40,75], sowie aus Diethylentriamin und ortho-, meta- und para-Phthalsäuredichloriden [29,35,32,76] bereits untersucht und als geeignet beurteilt wurden. Möglicherweise rühren die schlechteren Materialeigenschaften daher, daß statt der normalerweise verwendeten organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan und Chloroform Silikonöl eingesetzt wurde.

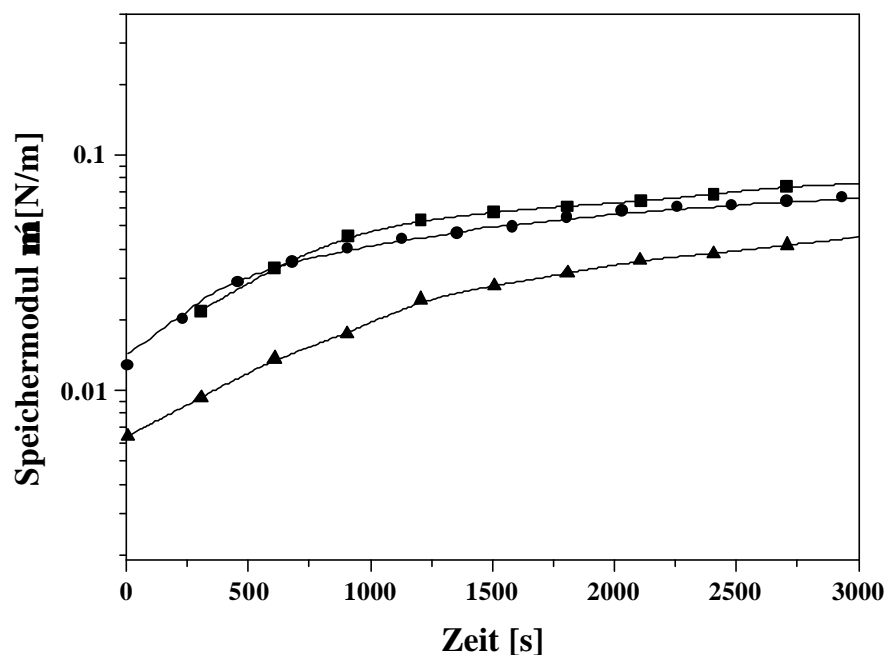


Daß die Wahl des Lösungsmittels einen großen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten ausübt, wurde anhand von Versuchen mit verschiedenen Silikonöl/Chloroform/Cyclohexan-Mischungen als organische Phase bestätigt. Untersucht wurde die Bildung von Polyamid A. Im Hinblick auf das Erreichen eines Plateauwertes für den Speichermodul dieses Systems traten große Abweichungen auf. Von den erprobten Systemen erwies sich reines Silikonöl dabei als das geeignetste Lösungsmittel.

Polyamid A weist ein für Deformationsversuche optimales Filmbildungsverhalten auf, da der Speichermodul bei sofort einsetzender Polymerisation zwar merkbar ansteigt, aber relativ niedrige Werte annimmt. Das getestete Tetramin (4) verfügt über drei primäre und eine tertiäre Amingruppe, wobei letztere aufgrund des fehlenden H-Atoms nicht zur Substitution in Frage kommt. Es zählt somit in Bezug auf die Anzahl der reaktiven Gruppen zu den Triaminen und zeigt tatsächlich ein ähnliches Filmbildungsverhalten wie das Triamin (1). Die Wahl des geeignetsten Monomers fällt dennoch auf 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan, da Polyamid A von den noch deformierbaren Systemen das mechanisch stabilste ist.

#### **5.1.1.2 Konzentrationsverhältnisse**

Im Rahmen der Optimierung des Meßsystems wurde zudem das Konzentrationsverhältnis der Reaktanden variiert. Da Verdünnungsreihen mit hochviskosem Silikonöl nur schlecht durchführbar sind, wurde die Konzentration von Sebacinsäuredichlorid mit 1 mmol/L konstant gehalten und ausschließlich der Einfluß der Aminkonzentration überprüft. Es wurden Oszillationszeittests mit den Konzentrationen 1 mmol/L, 10 mmol/L und 50 mmol/L durchgeführt (vgl. Abb. 5-3).



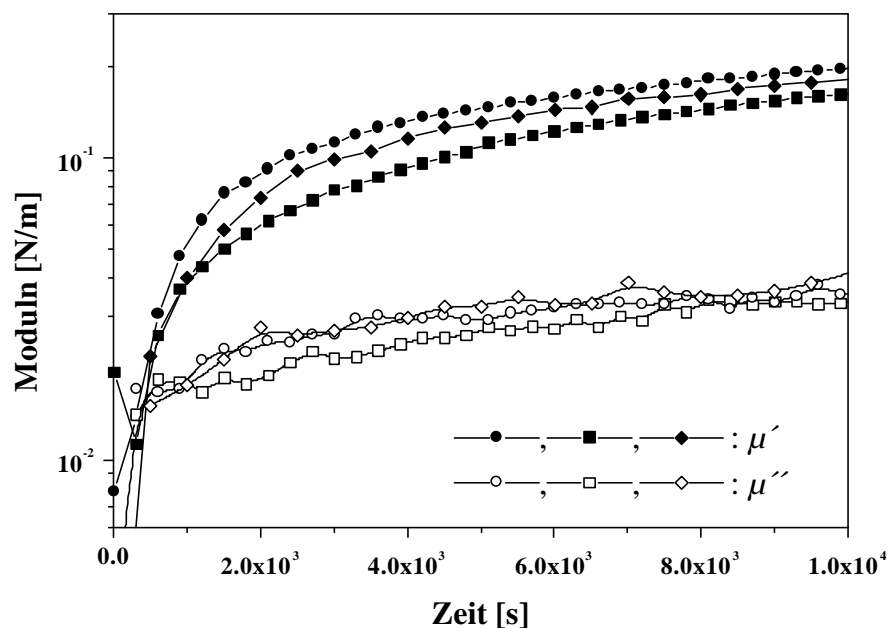
**Abb. 5-3:** Vergleich des Polymerisationsverhaltens von Polyamid A bei verschiedenen Aminkonzentrationen: ▲ - 1 mmol/L; ■ - 10 mmol/L; ● - 50 mmol/L (Oszillationszeittests:  $\omega = 2$  rad/s,  $g = 0.2$  %)

Im Bereich der untersuchten Konzentrationen konnte kein systematischer Gang im Polymerisationsverhalten festgestellt werden. Die beiden höheren Amin-Konzentrationen ergaben im Rahmen des Fehlers nahezu gleiche Zeittests, einzig das Konzentrationsverhältnis von 1:1 führte zu einer mit etwas niedrigeren Speichermoduln verbundenen Polymerbildung. Dies untermauert die Tatsache, daß bei einer Grenzflächenreaktion die Einhaltung stöchiometrischer Verhältnisse nicht zwingend erforderlich ist [52]. Vielmehr hängt eine optimale Polymerisation von vielen verschiedenen Faktoren, wie etwa dem Verteilungskoeffizienten der Reaktanden und der Löslichkeit des entstehenden Polymers, ab [54,51]. Ein leichter Amin-Überschuß erweist sich häufig als förderlich [52]. Die theoretische Vorhersage des günstigsten Konzentrationsverhältnisses ist bisher nicht möglich, es kann nur experimentell bestimmt werden. Für die Nylon-6.10-Bildung sind in der Literatur beispielsweise je nach verwendetem organischen Lösungsmittel optimale Diamin/ Dichlorid-Verhältnisse von 1.7 bis 17 angegeben [54].

Um sparsamer zu arbeiten, wurde die 10 mmol/L-Lösung der 50 mmol/L-Lösung vorgezogen und für die folgenden Untersuchungen wurde letztendlich ein Polyamid aus 10 mmol/L 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid gewählt. Im weiteren als Polyamid A bezeichnete Polymere wurden immer mit diesem Konzentrationsverhältnis synthetisiert.

### 5.1.2 Mechanische Eigenschaften einer ebenen Polyamid A - Membran

Die mechanischen Eigenschaften von ebenen Polyamid A - Membranen wurden mit Hilfe des in Kap. 4.2 beschriebenen Grenzflächenrheometers untersucht. Zu diesem Zweck wurde zuerst die Reproduzierbarkeit der Experimente am Beispiel von Oszillationszeittests überprüft. Die Ergebnisse für 3 Messungen eines Systems gleicher Zusammensetzung sind in Abb. 5-4 zusammengefaßt.

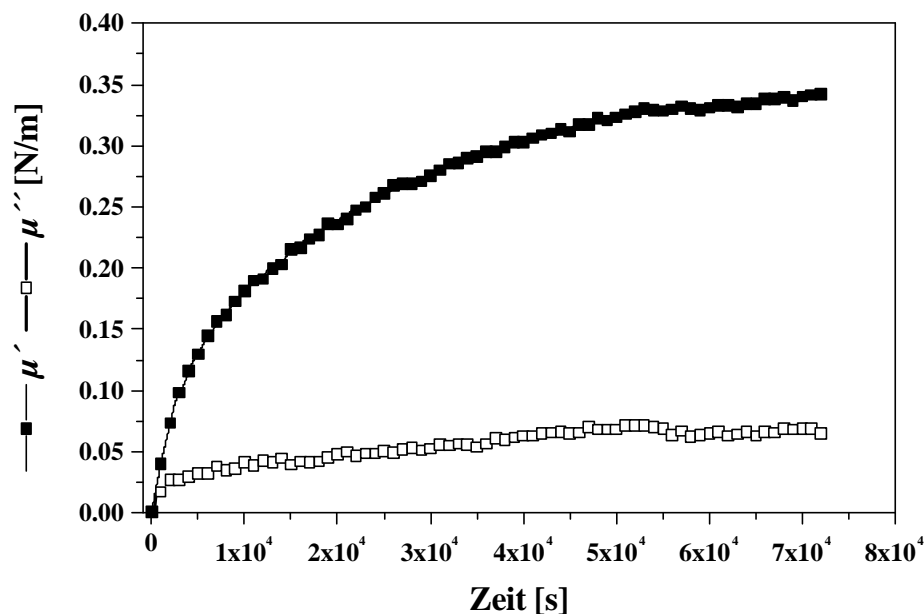


**Abb. 5-4:** Oszillationszeittest ( $\omega = 2$  rad/s;  $g = 0.2$  %): Abhängigkeit des Speichermoduls  $\mu'$  und des Verlustmoduls  $\mu''$  von der Polymerisationszeit, 3 Messungen an Polyamid A - Membranen

Die Kurvenverläufe der in Abb. 5-4 dargestellten Zeittests sind mit einer Standardabweichung von bis zu 20 % gut reproduzierbar.

### Oszillationszeittest

Um die Kinetik der Polymerisation beurteilen zu können, eignet sich die in Abb. 5-5 verwendete lineare Auftragung eines Oszillationszeittests.



**Abb. 5-5:** Oszillationszeittest ( $w = 2 \text{ rad/s}$ ;  $g = 0.2 \text{ \%}$ ): Abhängigkeit des Speichermoduls  $\mu'$  und des Verlustmoduls  $\mu''$  von der Polymerisationszeit, Polyamid A

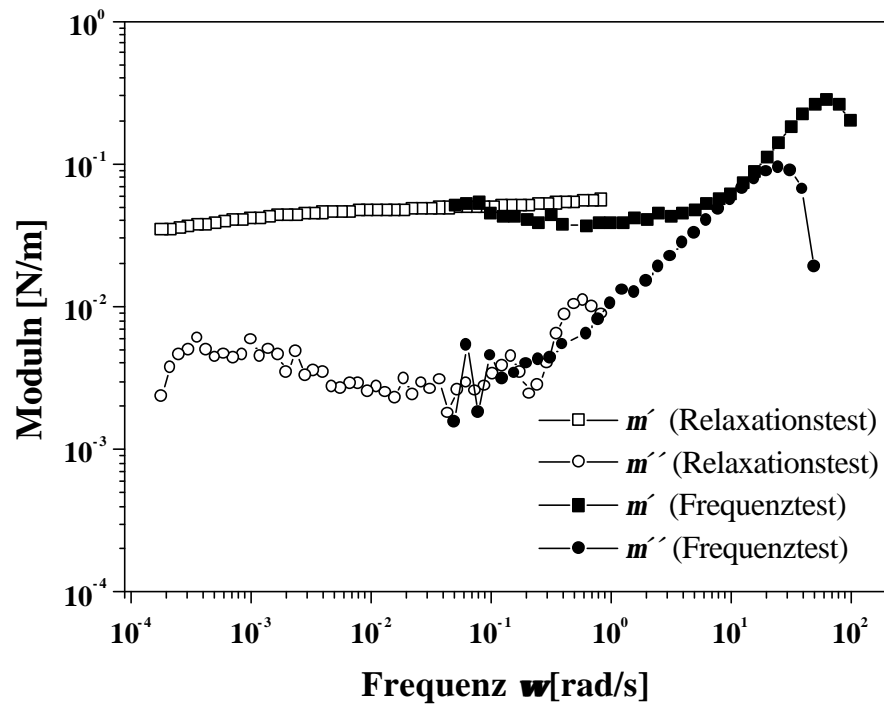
Am zeitlichen Verlauf des Speichermoduls  $\mu'$  ist das sofortige Einsetzen der Netzwerkbildung zu erkennen: der Sol-Gel-Übergang läßt sich zeitlich nicht auflösen und der Speichermodul steigt ohne Verzögerung an. Mit steigendem Umsatz verlangsamt sich die Polymerisationsreaktion, da sie diffusionskontrolliert verläuft und das neugebildete Polyamid als Barriere fungiert (vgl. Kap. 3.1). An ähnlichen Systemen durchgeführte Untersuchungen [41] ergaben, daß die Reaktion mit Auftreten der genannten Diffusionsbarriere beendet ist. Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen reagiert das in Abb. 5-5 dargestellte System

weiter und erreicht erst nach ungefähr 15 Stunden einen Plateauwert des Speichermoduls, der das Ende der Reaktion anzeigt.

Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt, läßt sich der Polymerisationsverlauf mit Hilfe eines kinetischen Modells analysieren. Wenn man hierbei als Maß für den Polymerisationsfortschritt den Speichermodul  $\mu'$  verwendet (vgl. Kap. 5.1.3), so erhält man Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Säurechloridgruppen von  $k' = (2.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Die Konstante  $K$ , die im wesentlichen den Diffusionskoeffizienten des Amins durch die Membran repräsentiert, beträgt  $K = (4.4 \pm 2.0) \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{s}^{-5} \cdot \text{mol}^{-1}$ . An diesen niedrigen Werten zeigt sich, wie langsam die Polymerisation verläuft. Reaktionen zwischen einem ungehinderten aliphatischen Säurechlorid und einem primären Diamin in homogener Lösung finden mit Geschwindigkeitskonstanten von  $10^2$ - $10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  statt [54]. In diesem Fall liegt zu keinem Zeitpunkt eine Diffusionsbarriere vor.

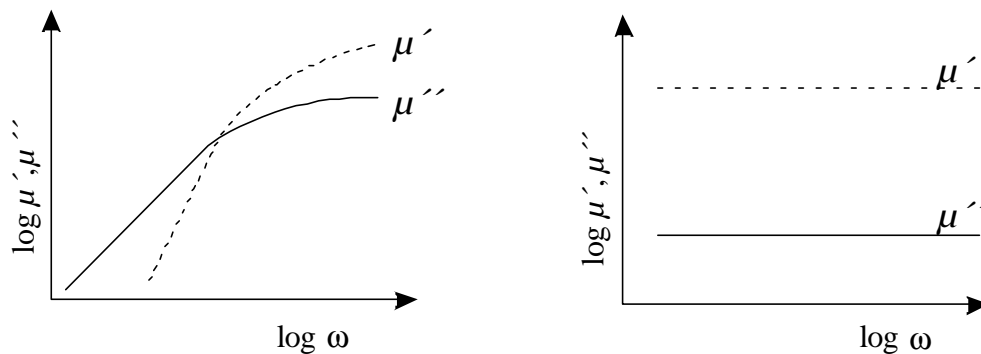
### **Frequenztest**

Zur Strukturzuordnung wurde an einer für 20 Minuten polymerisierten Membran (im weiteren als Polyamid A20 bezeichnet) ein Frequenztest durchgeführt. Dieser Test läßt sich aufgrund der Betriebsdauer nur in einem eingeschränkten Frequenzbereich durchführen. Um zusätzlich Aussagen über das Verhalten bei noch kleineren Frequenzen zu erhalten, wurde ein statischer Relaxationstest (5 % Deformation als Sprungfunktion) durchgeführt und mit Hilfe der Software Rhios 4.4.4 des RFS II in einen Frequenztest umgerechnet. Beide Tests sind in Abbildung 5-6 zusammengefaßt.



**Abb. 5-6:** Abhängigkeit des Speichermoduls  $\mu'$  und des Verlustmoduls  $\mu''$  von der Kreisfrequenz, Polyamid A20  
 $\square, \circ$ : Oszillationsfrequenztest berechnet aus Relaxationstest ( $g=5\%$ );  
 $\blacksquare, \bullet$ : Oszillationsfrequenztest ( $g=0.2\%$ )

Die Frequenzabhängigkeit der Moduln ist charakteristisch für die Struktur des Netzwerkes und ein Vergleich der Kurvenverläufe aus Abb. 5-6 mit dem Modellverhalten sollte dementsprechende Rückschlüsse ermöglichen. Abb. 5-7 zeigt schematisch die Frequenzabhängigkeit der Moduln bei temporär vernetzten und permanent vernetzten Polymeren.

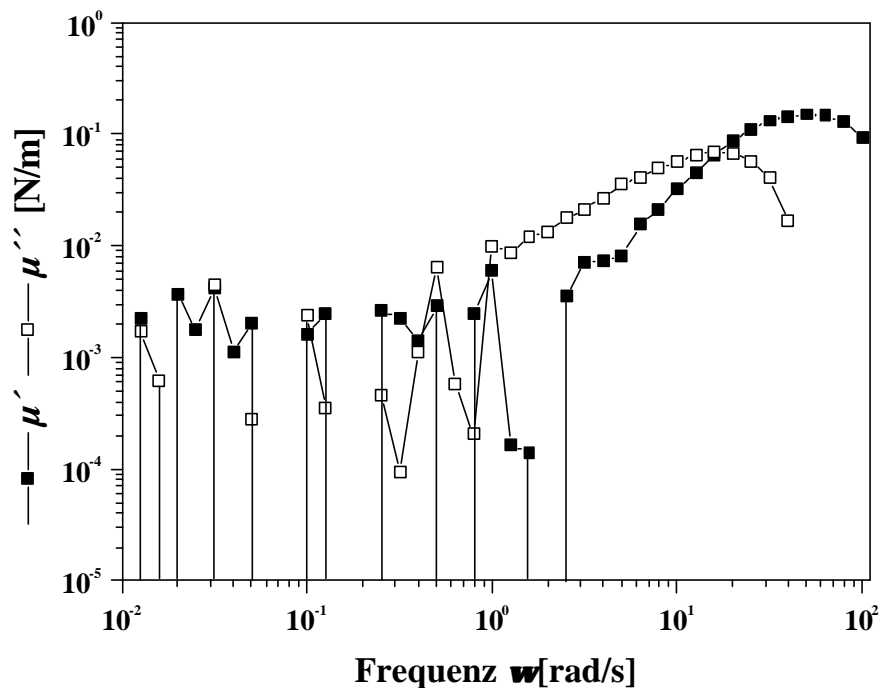


**Abb. 5-7:** Schematische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Moduln  $\mu'$  und  $\mu''$  [59,63]; links: temporär vernetzt – rechts: permanent vernetzt

Ein durchvernetztes Polymer kann nach erfolgter Deformation unter Formzwang die Spannung nicht abbauen, da die verspannten Netzbögen fixiert sind. Im Frequenztest äußert sich dieses Verhalten im Bereich kleiner Frequenzen als Plateau sowohl für  $\mu'$ , als auch für  $\mu''$ . Bei teilvernetzten, aber besonders auch bei rein temporären Netzwerken, findet mit der Zeit eine Relaxation durch Öffnung von Bindungsstellen statt. Gestreckte Netzbögen können entspannen, da verschlaufte Molekülketten aneinander abgleiten können. Somit wird mit abnehmender Frequenz ein Absinken der Moduln beobachtet. Während bei teilvernetzten Systemen nur ein partieller Spannungsabbau stattfindet, relaxieren temporär vernetzte Systeme vollständig.

Abb. 5-6 deutet auf eine permanent vernetzte Struktur hin. Bei hohen Frequenzen hat der Speichermodul  $\mu'$  einen großen Wert, der mit dem Verringern der Frequenz abnimmt, um schließlich bei kleinen Frequenzen ein für permanent vernetzte Netzwerke typisches Plateau zu erreichen. Der Verlustmodul  $\mu''$  ist um etwa eine Dekade kleiner und befindet sich im Bereich der Nachweisgrenze. Er nimmt im Bereich kleiner Frequenzen weitgehend konstante Werte an. Bei der Interpretation des Kurvenverlaufs muß jedoch berücksichtigt werden, daß die höheren Moduln  $\mu'$  und  $\mu''$  bei großen Frequenzen durch viskose organische Phase Silikonöl beeinflusst worden sein können. Der Effekt des Lösungsmittels überlagert wahrscheinlich bei hohen Frequenzen den wirklichen Modulverlauf, der durch den Polymerfilm hervorgerufen wird. Blindtests eines entsprechenden Systems ohne Filmbildung zeigten, daß die Moduln dieses Systems bei hohen Frequenzen fast gleich groß sind,

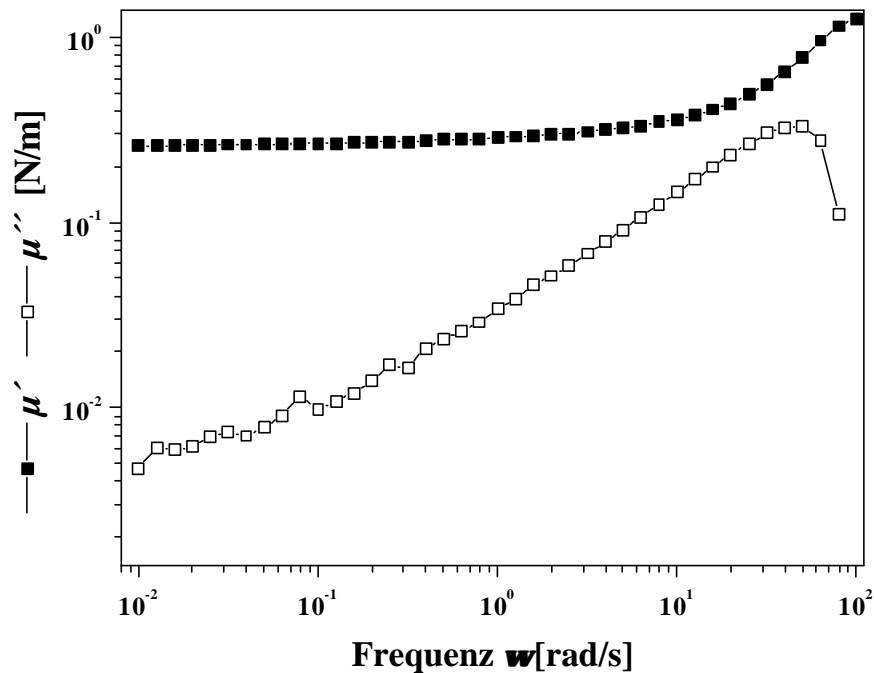
wie diejenigen, die für den Polymerfilm gemessen wurden (vgl. Abb. 5-8). Insbesondere für  $\mu''$  bedeutet dies, daß die ohnehin schon niedrigen Werte von Matrixeffekten überlagert werden und nicht isoliert betrachtet werden können.



**Abb. 5-8:** Oszillationsfrequenztest ( $g = 0.2 \%$ ) an einer Blindprobe ohne Filmbildung bestehend aus einem Zweiphasensystem Wasser / Silikonöl ( $h = 0.965 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

Der überlagernde Effekt ist möglicherweise auch nach einer Polymerisationsdauer des Polyamids A von mehr als 20 Stunden noch abgeschwächt wirksam. Zu diesem Zeitpunkt haben  $\mu'$  und  $\mu''$  zwar ein höheres Niveau angenommen, die Kurvenverläufe zeigen hin zu sehr hohen Frequenzen aber dennoch einen Anstieg (vgl. Abb 5-9).



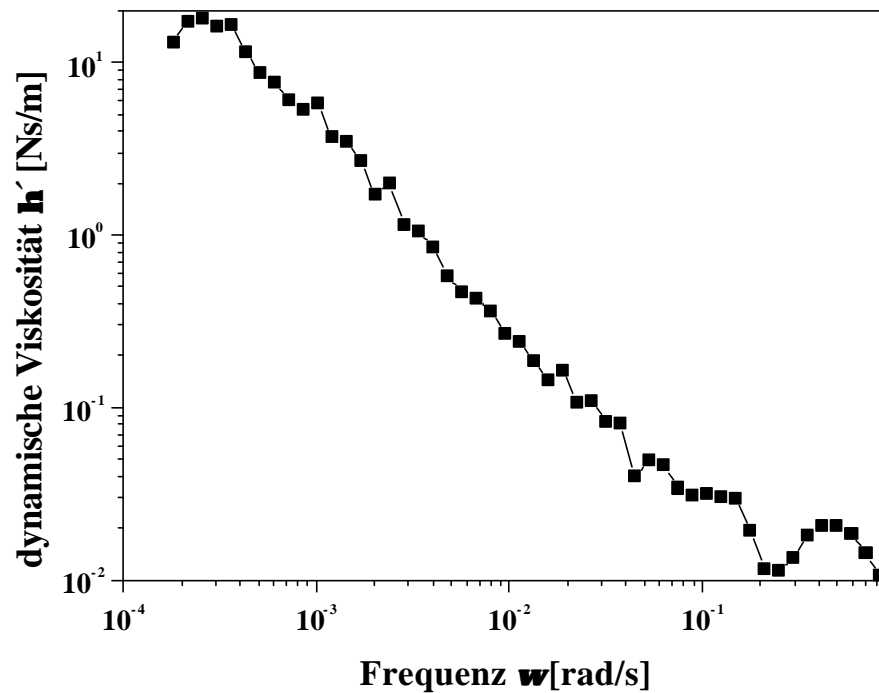


**Abb. 5-9:** Oszillationsfrequenztest ( $g = 0.2 \%$ ) an einer Polyamid A – Membran mit einer Polymerisationszeit  $t > 20$  h

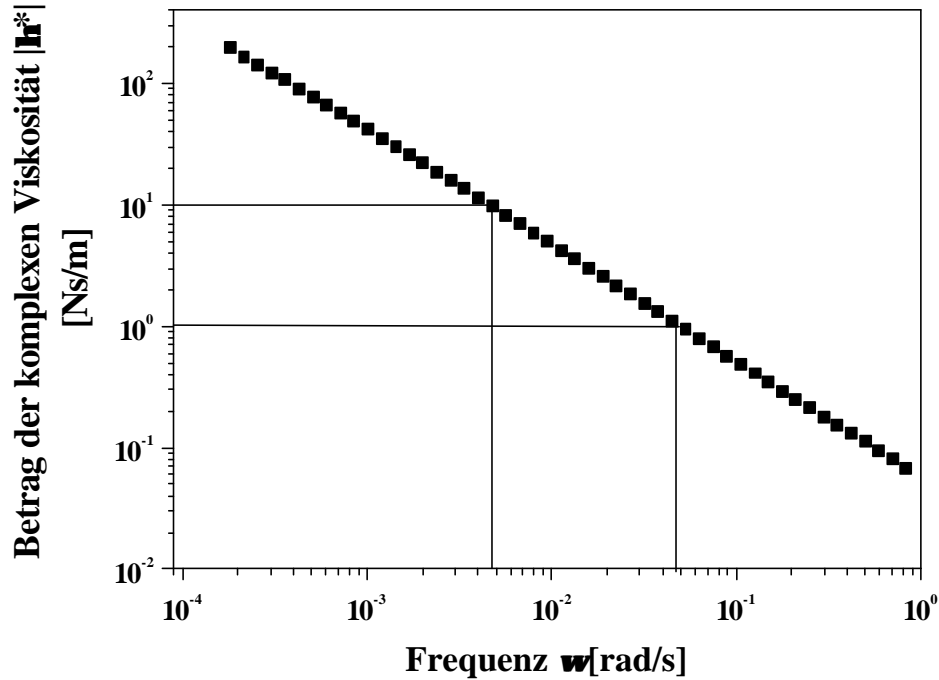
Andere denkbare Erklärungen für diesen Anstieg sind zum einen eine Trägheit des Meßkopfes, beziehungsweise Resonanzeffekte im Bereich hoher Frequenzen, die die Meßwerte beeinflussen, und zum anderen ein frequenzinduzierter Übergang in den Glasbereich. Letzterer befände sich jedoch in Anbetracht des vergleichsweise geringen Anstiegs von  $\mu'$  erst in einem sehr frühen Stadium, da Übergänge vom gummi-elastischen Bereich in den Glasbereich meist mit einem Anstieg des Schermoduls um einen Faktor  $10^3 - 10^4$  in Bezug auf seinen bisherigen Wert verbunden sind [58]. Ein vom Silikonöl durch Ausbildung von Verhakungen („entanglements“) ausgeübter Einfluß kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da sein *Newtonsches* Verhalten in einem Vorversuch bestätigt wurde.

Mit Hilfe eines Frequenztests läßt sich eine Zuordnung des Polyamids hinsichtlich des Verhältnisses der elastischen und viskosen Anteile am Material durchführen. Der die elastischen Anteile repräsentierende Speichermodul  $\mu'$  dominiert im gesamten Meßbereich über den die viskosen Anteile repräsentierenden Verlustmodul  $\mu''$ . Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Polymermaterial ein weites Spektrum von Relaxationszeiten aufweist

(vgl. Kap. 5.3.2) und sein viskoses Verhalten somit frequenzabhängig ist. Die Angabe einer generell gültigen Viskosität ist daher nicht möglich. Eine Auftragung der dynamischen Viskosität  $\mathbf{h}'$  (Abb. 5-10) und des Betrags der komplexen Viskosität  $|\mathbf{h}^*|$  gegen die Frequenz demonstriert diese Abhängigkeit (Abb. 5-11).



**Abb. 5-10:** Frequenzabhängigkeit der dynamischen Viskosität  $\mathbf{h}'$  für Polyamid A20 im Bereich kleiner Kreisfrequenzen (Frequenztest berechnet aus Relaxationstest ( $\gamma = 5\%$ ))



**Abb. 5-11:** Frequenzabhängigkeit des Betrags der komplexen Viskosität für Polyamid A20 im Bereich kleiner Kreisfrequenzen. Die Steigung der Gerade in der doppelt logarithmischen Auftragung beträgt -0.95 (Frequenztest berechnet aus Relaxationstest ( $\gamma = 5\%$ )).

Sowohl Abbildung 5-10, als auch 5-11 zeigen in doppelt logarithmischer Auftragung eine lineare Abnahme der dynamischen Viskosität, beziehungsweise des Betrags der komplexen Viskosität  $|h^*|$  mit zunehmender Frequenz. Anhand der Steigung des Viskositätsverlaufs in Abbildung 5-11, die -0.95 beträgt, ist eine Bewertung der elastischen und viskosen Anteile für den betrachteten Frequenzbereich möglich. Die mathematische Beziehung zwischen  $|h^*|$ , den Moduln  $\mu'$  und  $\mu''$ , sowie der Frequenz  $\omega$  lautet [59]:

$$|h^*| = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (5.1)$$

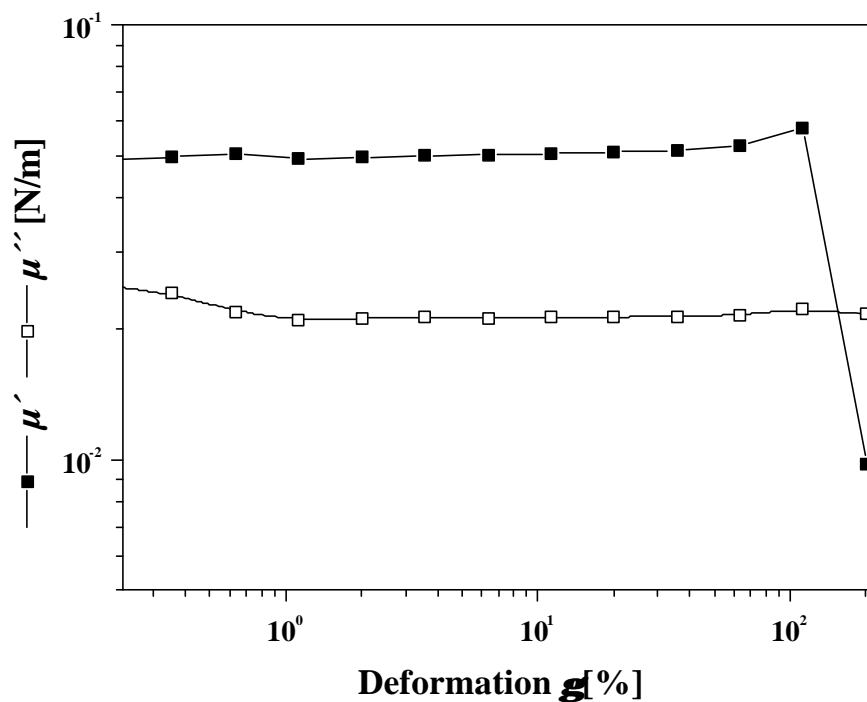
Eine Steigung von nahezu -1 ist charakteristisch für rein elastisches Verhalten mit nur minimalem viskosen Beitrag. Die Steigung von exakt -1 trifft für ein Material zu, das durch

eine *Hookesche* Feder beschrieben werden kann und dessen Verlustmodul  $\mu''$  nicht definiert ist, ein zunehmender viskoser Anteil drückt sich durch Steigungen  $> -1$  aus [59,77].

Die Polyamid A20 – Membran lässt sich auf der Basis der verschiedenen Untersuchungen des frequenzabhängigen Verhaltens im betrachteten Meßbereich als permanent vernetzt beschreiben. Die elastischen Eigenschaften dominieren über die geringer ausgeprägten viskosen.

### Oszillationsamplitudentest

Mit einem Amplitudentest lässt sich der Bereich eingrenzen, in dem sich ein Polymer linear-viskoelastisch verhält. In Abb. 5-12 ist ein Amplitudentest des Polyamids A20 dargestellt.



**Abb. 5-12:** Oszillationsamplitudentest ( $\omega = 2$  rad/s): Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls  $\mu'$  und des Verlustmoduls  $\mu''$ , Polyamid A20

Der Speichermodul  $\mu'$  ist bis zu Deformationen von etwa 100 % konstant. Bei diesem Schwellenwert ist visuell ein Zerreißen des Materials erkennbar. Das Materialversagen

verursacht ein abruptes Absinken von  $\mu'$ . Abb. 5-12 zeigt zudem deutlich die Dominanz von  $\mu'$  über  $\mu''$ . Die Unabhängigkeit des Moduls von einer Vergrößerung der Deformation und das damit verbundene über große Bereiche der Deformation lineare Verhalten ist charakteristisch für kautschuk-elastische Materialien. Bemerkenswert ist, daß der Speichermodul vor dem Materialversagen nicht merkbar ansteigt. Dieses Verhalten wäre ein Hinweis auf einsetzende Scherverfestigung, sie ist jedoch nicht eindeutig beobachtbar.

### 5.1.3 Membrandicke

Die Dicke des Wandmaterials einer Mikrokapsel ist eine wichtige Größe, die Eigenschaften wie etwa die Permeabilität und Steifigkeit beeinflusst. Zur Bestimmung der Membrandicke können verschiedene direkte und abschätzende Methoden eingesetzt werden. Weit verbreitet ist die elektronenmikroskopische Bestimmung der Dicke. Hierzu werden raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen an speziell präparierten Proben durchgeführt. Die Proben können zum einen getrocknet werden - durch Entfernen von Wasser mit absolutem Ethanol [78], beziehungsweise im Vakuum über einem Trockenmittel [79]. Nachteilig an dieser Präparation ist jedoch, daß nicht die tatsächliche Dicke im gequollenen Zustand gemessen wird. Bei einer weiteren Methode zur Probenvorbereitung werden die Mikrokapseln mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in diesem Zustand elektronenmikroskopisch analysiert [29,35]. Bei diesem Vorgehen sind Artefakte aufgrund der beim Einfrieren auftretenden Ausdehnung des Wassers möglich. Denkbar, aber in der Literatur für Polyamidmembranen noch nicht berücksichtigt, ist auch der Einsatz der Ellipsometrie [73] zur Dickenbestimmung.

In vielen Fällen sind diese elaborierten Techniken nicht verfügbar, so daß die Dicke abgeschätzt werden muß. Zu diesem Zweck kann man die Kapsel wiegen und das Gewicht mit dem eines reinen Emulsionstropfen vergleichen. Unter Annahme, daß die verkapselte Flüssigkeit und das Wandmaterial die gleiche Dichte von 1.0 haben, ist ein Rückschluß auf die Membrandicke möglich:

Die Membrandicke  $d$  ergibt sich als Differenz des Kapselradius  $r_1$  und des Radius des entsprechenden Emulsionstropfens  $r_2$ .

$$d = r_1 - r_2 \quad (5.2)$$

Für die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  gilt:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \quad (5.3)$$

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \quad (5.4)$$

Sie können aufgrund der genannten Annahmen direkt über das Gewicht bestimmt werden und die Membrandicke läßt sich letztendlich formulieren als:

$$d = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}} - \sqrt[3]{\frac{100 - \%W_{\text{and}}}{100} \cdot \left( \frac{3V_1}{4\pi} \right)} \quad (5.5)$$

Hierbei bezeichnet  $\%W_{\text{and}}$  den prozentualen Gewichtsanteil des Wandmaterials. Dieses und leicht modifizierte Verfahren finden in der Praxis sehr häufig Anwendung [33,53,80].

Für die vorliegenden Studien standen keine direkten Meßmethoden zur Verfügung. Da zusätzlich das gewählte Meßsystem ein Abwiegen der Kapseln aufgrund von anhaftendem Silikonöl behindert, mußte ein anderes Verfahren zur Abschätzung der Dicke eingesetzt werden.

Der gewählte Ansatz verwendet scherrheologische Messungen an der ebenen Membran und beruht auf kinetischen Untersuchungen der Polyamidbildung, die von *Enkelmann* ([28,55], siehe Kap. 3.1) durchgeführt wurden. Es wird vorausgesetzt, daß die Polykondensation von 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und Sebacinsäuredichlorid mit den selben Zeitgesetzen beschrieben werden kann, wie die Nylon-6.10-Bildung. Für die Änderung der Membrandicke  $d$  gilt analog Gl.(3.1) folgendes Zeitgesetz:

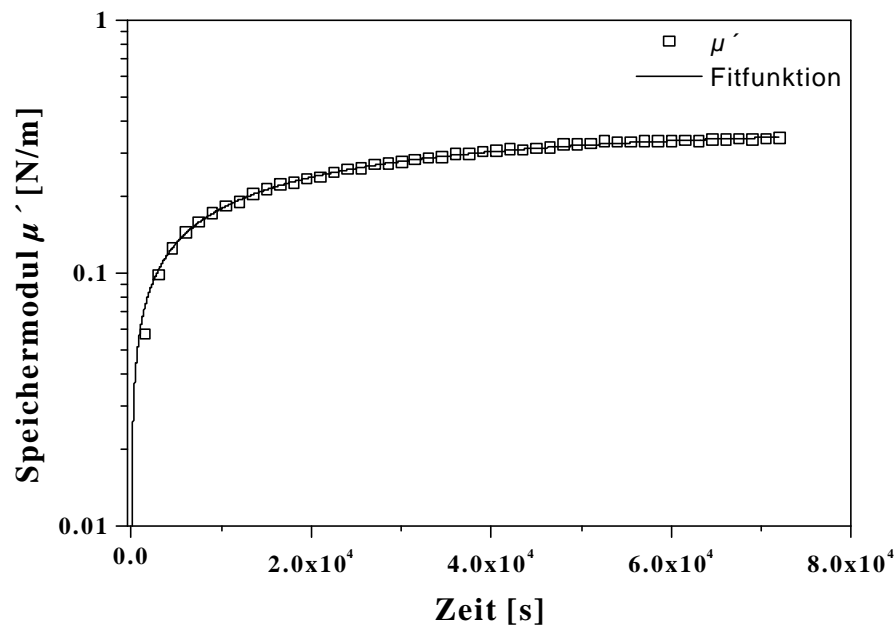
$$\frac{dd}{dt} = K \frac{c_{TA}}{d} - k'd \quad (5.6)$$

Hierbei bezeichnet  $c_{TA}$  die Ausgangskonzentration an Triamin.

Die experimentelle Zeit-Umsatz-Kurve wird nicht anhand der Membrandicke aufgestellt, sondern mit Hilfe eines Oszillations-Zeittests unter Betrachtung des Speichermoduls  $\mu'$ . Dieser Parameter ist proportional zur Anzahl der Vernetzungsstellen und somit proportional zum Polymerisationsprozeß. Man nimmt an, daß  $\mu'$  auch linear mit der Membrandicke verknüpft ist und wendet in Anlehnung an Gl. (3.3) die Funktion

$$\dot{m} = \dot{m}_0 \sqrt{1 - e^{-2k't}} \quad (5.7)$$

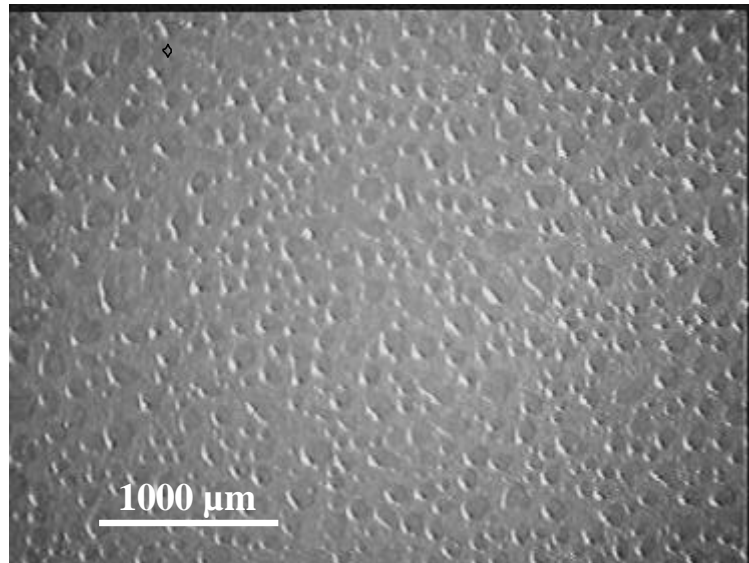
auf den in Abb. 5-13 dargestellten experimentellen Verlauf von  $\mu'$  als Funktion der Polymerisationszeit an. Die auf diese Weise ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Hydrolyse von Säurechloridgruppen hat für das gezeigte Beispiel einen Wert von  $k' = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .



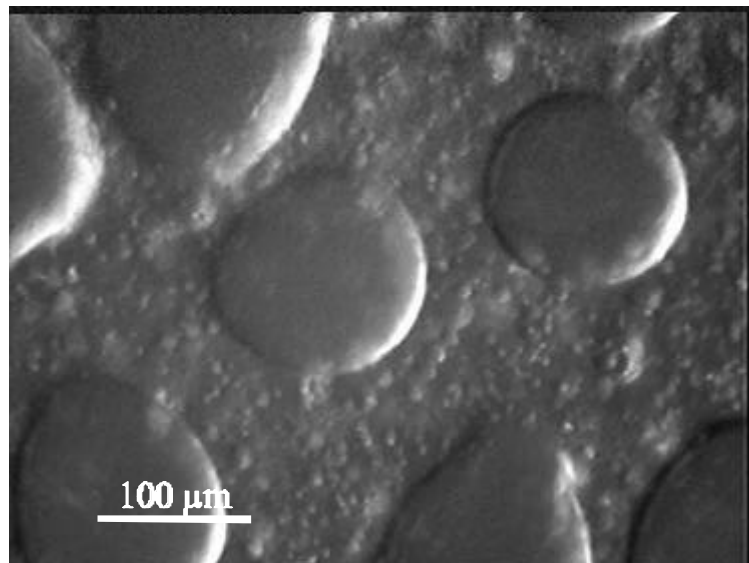
**Abb. 5-13:** Zeitliche Entwicklung des Speichermoduls (Zeit-Umsatz-Kurve) und Simulation mittels Gl. (5.7), Oszillationszeittest ( $\omega = 2 \text{ rad/s}$ ;  $g = 0.2 \%$ ), Polyamid A

Bestimmt man nun zusätzlich lichtmikroskopisch die zu  $\dot{m}_0$  korrespondierende maximale Dicke  $d_{\text{max}}$  so kann über Gleichung (3.2) die Dicke  $d$  zu jedem beliebigen Zeitpunkt  $t$  ermittelt werden. Die anhand dieses Beispiels für Polyamid A20 berechnete Membrandicke von  $20 \mu\text{m}$  kann nur als erste Näherung verstanden werden, da sie ausschließlich an einer ebenen Membran untersucht wurde, auf einem sehr vereinfachten Modell beruht und die lichtmikroskopische Dickenbestimmung nicht präzise durchführbar war. Ein Hauptproblem der Ermittlung von  $d_{\text{max}}$  ist der besondere Membranbildungsmechanismus, der im Verlauf der Polymerisation zur Bildung großer polymerfixierter Wasserablagerungen führt.

Abb. 5-14 zeigt die Oberfläche einer ebenen Membran nach einer Polymerisationsdauer von  $t = 20$  h.



a)



b)

**Abb. 5-14:** Aufsicht auf ebene Polyamid A - Membran bei  $t = 20$  h; a) Übersicht, b) Ausschnittvergrößerung

Es ist deutlich erkennbar, daß bei der Dickenbestimmung über diese Unebenheiten gemittelt werden muß. Dennoch liegt der berechnete Wert für die Membrandicke im Bereich der Dicken, die durch direkte Messungen an Mikrokapseln erhalten wurden. So bestimmten



*Mathiowitz et al.* [35] für Diethylentriamin/Terephthaloyldichlorid Polyamidkapseln mit Durchmessern von 300-400 µm Dicken von etwa 2 µm, während *Chang et al.* [71,40] für Diethylentriamin/Sebacinsäuredichlorid-Kapseln im Millimeterbereich Dicken von 5-9 µm gemessen haben.

## 5.2 Strömungszelle

### 5.2.1 Überprüfung der Funktionsweise

Um im Rheoskop ein definiertes lineares Scherfeld zu erzeugen, sind bestimmte apparative Voraussetzungen erforderlich. Zum einen muß die Kraftübertragung der Motoren auf die Zylinder linear verlaufen. Besonders wichtig ist andererseits, daß die Flüssigkeit im Meßspalt laminar, oder mit anderen Worten in regelmäßigen Schichten strömt. Unter bestimmten Bedingungen können jedoch dreidimensionale Instabilitäten und Wirbel auftreten. Dieser Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung läßt sich mit Hilfe einer dimensionslosen Kennzahl, der *Reynolds-Zahl*  $Re$ , bestimmen. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Zähigkeitskraft}}$$

Das Auftreten von Turbulenzen ist für Rotationsrheometer als Vertreter coaxialer Zylindersysteme intensiv untersucht worden [81,62]. Dabei werden stets zwei Fälle unterschieden: a) der äußere Zylinder dreht sich, während der innere ruht (*Couette-Prinzip*), und b) nur der innere Zylinder rotiert (*Searle-Prinzip*). Da der Fall gleichzeitig rotierender Zylinder bei Rotationsrheometern nicht auftritt, wird er in Handbüchern der Strömungslehre selten behandelt.

**Couette-Prinzip**

Wenn nur der äußere Zylinder bewegt wird und das Verhältnis zwischen Spaltbreite  $d_s$  und dem Radius  $r_a$  dieses Zylinders klein ist ( $d_s/r_a < 0.05$ ), so ist die kritische Umfangsgeschwindigkeit  $u_a$ , bei der Turbulenzen einsetzen, gegeben durch:

$$Re = \frac{u_a \cdot d_s}{\mathbf{n}} = 1900 \quad (5.8)$$

Hierbei bezeichnet  $\mathbf{n}$  die kinematische Viskosität, die sich als Quotient aus dynamischer Viskosität  $\mathbf{h}$  und Dichte  $\mathbf{r}$  definiert.

**Searle-Prinzip**

Wird nur der innere Zylinder bewegt, so resultiert aus der Instabilität der Laminarströmung zuerst keine Turbulenz, es treten vielmehr ab einer bestimmten Schergeschwindigkeit sogenannte Zellularströmungen, oder *Taylor-Wirbel* auf [62,82]. Sie entstehen schon bei sehr geringen *Reynolds*-Zahlen und beruhen darauf, daß innenliegende Flüssigkeitsteilchen aufgrund ihrer größeren Zentrifugalbeschleunigung senkrecht zur Strömungsrichtung nach außen drängen. Es handelt sich bei diesem Phänomen um regelmäßige, abwechselnd links und rechts drehende Wirbel mit Achsen parallel zur Strömungsrichtung [81]. Die Grenzbedingung wird formuliert als:

$$\frac{u_i \cdot d_s}{\mathbf{n}} > 41.3 \sqrt{\frac{r_m}{d_s}} \quad (5.9)$$

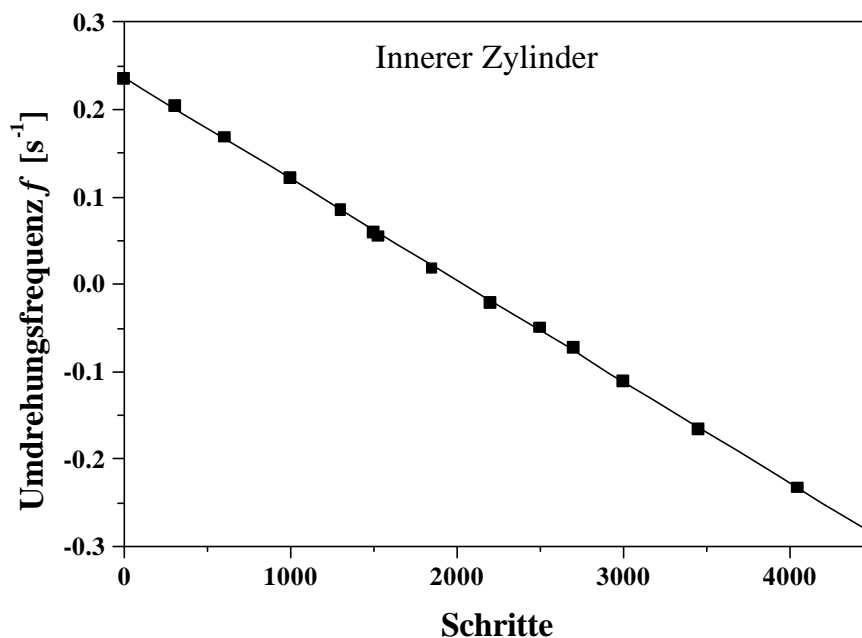
In diesem Fall bezeichnet  $r_m$  den Mittelwert der beiden Zylinderradien und  $u_i$  gibt die Umfangsgeschwindigkeit des inneren Zylinders an.

Wenn die Umfangsgeschwindigkeit darüberhinaus um einen Faktor von etwa 50 erhöht wird, geht auch dieses System in turbulente Strömung über.

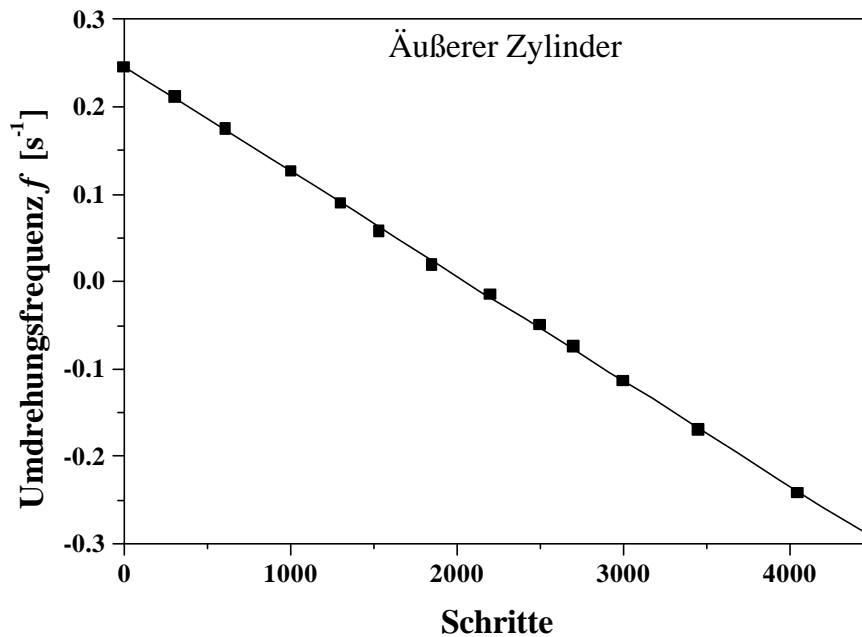
**5.2.1.1 Überprüfung der Motoren-Kraftübertragung**

Die Kennlinien der Motoren sind in den Abbildungen 5-15 und 5-16 dargestellt. Motorschrittvorgaben von 0 – 2045 sind jeweils mit der Rotation der betreffenden Zylinder in eine bestimmte Richtung verbunden. Die Rotationsfrequenz nimmt mit steigender Schritt-

vorgabe ab, bis es bei 2045 zum Motorenstillstand kommt. Bei dieser Schrittvorgabe erfolgt eine Invertierung der Rotationsrichtung, die mit weiter steigender Schrittvorgabe verbundenen zunehmenden Rotationsfrequenzen in umgekehrter Richtung sind durch negative Vorzeichen gekennzeichnet. Die Motoren-Kennlinien zeigen eine exakte Linearität zwischen der Motorschrittvorgabe und der induzierten Zylinderrotation. Dieses Verhalten ist ideal, so daß bei den Messungen in der Strömungszelle Fehler bei der Geschwindigkeitsübertragung ausgeschlossen werden können. Derartige Fehler wären beispielsweise Folge eines Schlupfes zwischen den Motorrollen und den Antriebsbändern.



**Abb. 5-15:** Kalibrierung der Antriebsmotoren: Rotation des inneren Zylinders in Abhängigkeit von der Schrittvorgabe



**Abb. 5-16:** Kalibrierung der Antriebsmotoren: Rotation des äußeren Zylinders in Abhängigkeit von der Schrittvorgabe

### 5.2.1.2 Überprüfung des Strömungsfeldes

Für das Strömungsverhalten sind die Geometrie der Strömungszelle und der Charakter der äußeren Phase entscheidend. Für die Dimensionen der Strömungszelle gilt:

- innerer Zylinder: Radius  $r_i = 40.98 \text{ mm}$   
Umfang  $U_i = 257.45 \text{ mm}$
- äußerer Zylinder: Radius  $r_a = 42.38 \text{ mm}$   
Umfang  $U_a = 266.25 \text{ mm}$

Daraus folgt eine Spaltbreite von  $d_s = 1.4 \text{ mm}$ . Als äußere Phase wird Silikonöl verwendet, welches eine Viskosität  $\boldsymbol{h} = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  und eine Dichte  $\boldsymbol{r} = 0.965 \text{ g/cm}^3$  hat.

Anhand dieser Daten wird die bereits vorgestellte Fallunterscheidung (Kap. 5.2.1) durchgeführt:

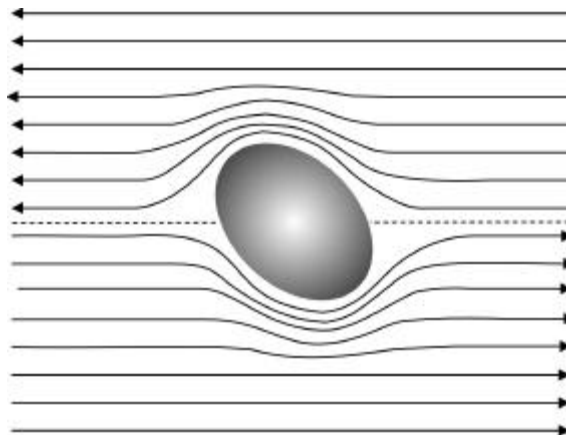
### Bewegung des äußeren Zylinders (*Couette*)

Unter den gegebenen Bedingungen ist die mit Hilfe von Gl. (5.8) ermittelte kritische Umfangsgeschwindigkeit  $u_a = 1.36 \cdot 10^6$  mm/s. Da die hieraus resultierende Frequenz  $f = u_a/U_a = 5.09 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup> der Zylinderrotation deutlich über dem experimentell erreichbaren Maximalwert von  $f_{max} = 0.3$  s<sup>-1</sup> liegt, kann von störungsfreier laminarer Strömung ausgegangen werden.

### Bewegung des inneren Zylinders (*Searle*)

Die maximal mögliche Umfangsgeschwindigkeit des inneren Zylinders liegt im Rheoskop bei  $u_i = f_{max} \times U_i = 77.24$  mm/s. Für den linken Term von Gl. (5.9) resultiert ein Maximalwert von  $u_i \cdot d_s / \nu = 0.11$ , der deutlich kleiner ist als der im rechten Term definierte Grenzwert von  $41.3 \cdot \sqrt{r_m / d_s} = 225.35$ . Somit genügt der experimentelle Aufbau auch in diesem Fall den Voraussetzungen laminarer Strömung.

Basierend auf diesen theoretischen Berechnungen ist die Strömung im Rheoskop im Bereich der angelegten Scherraten laminar. Durch Zugabe von Aluminium-Pulver als Tracer-Partikel in die äußere Phase konnte die wirbelfreie Schichtströmung auch experimentell visualisiert und bestätigt werden (vgl. Abb. 5-17).

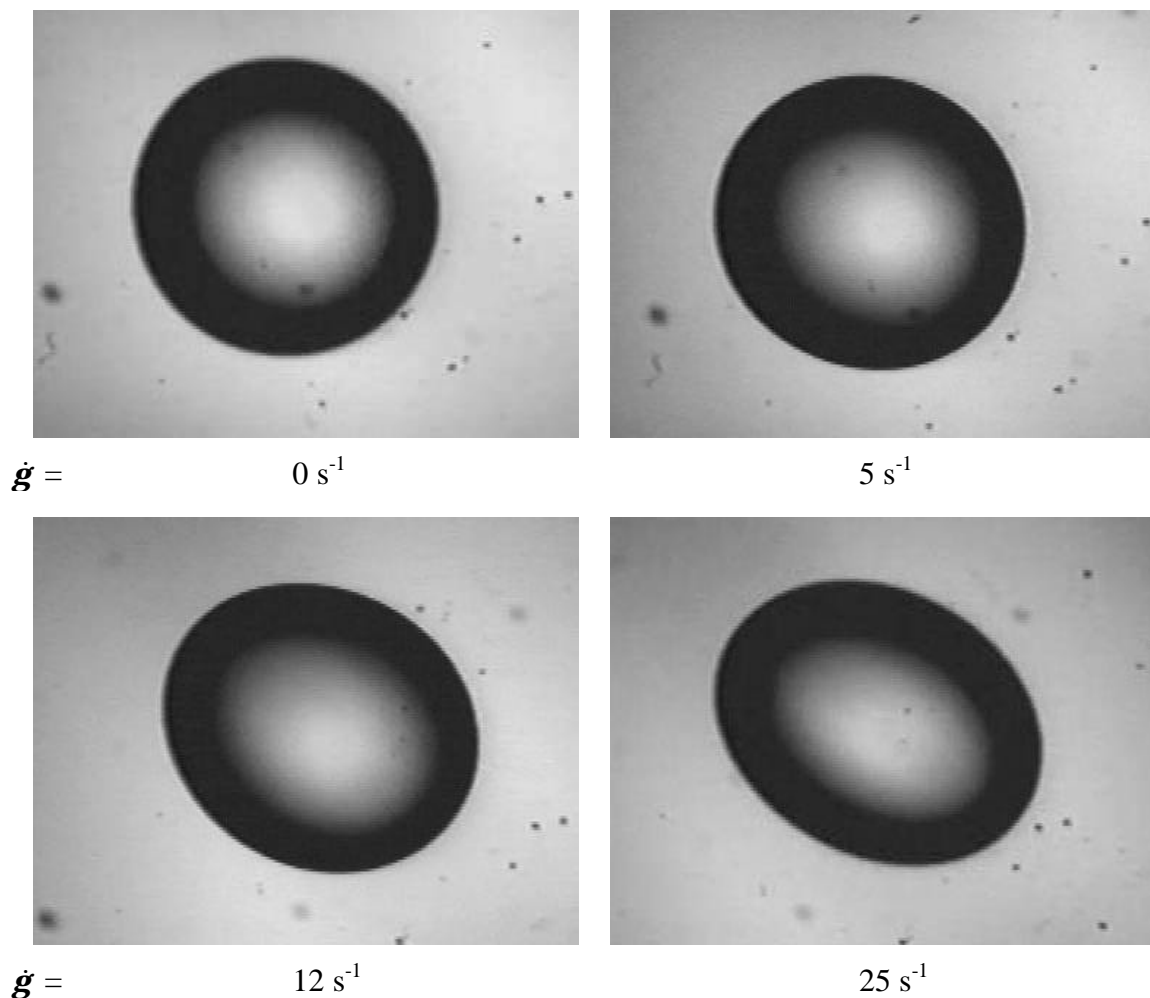


**Abb. 5-17:** Schematische Darstellung des experimentell ermittelten Strömungsprofils um eine Mikrokapsel im linearen Scherfeld (gestrichelte Linie bezeichnet stationäre Schicht)

### 5.2.2 Deformation von Polyamid A – Mikrokapseln im linearen Scherfeld

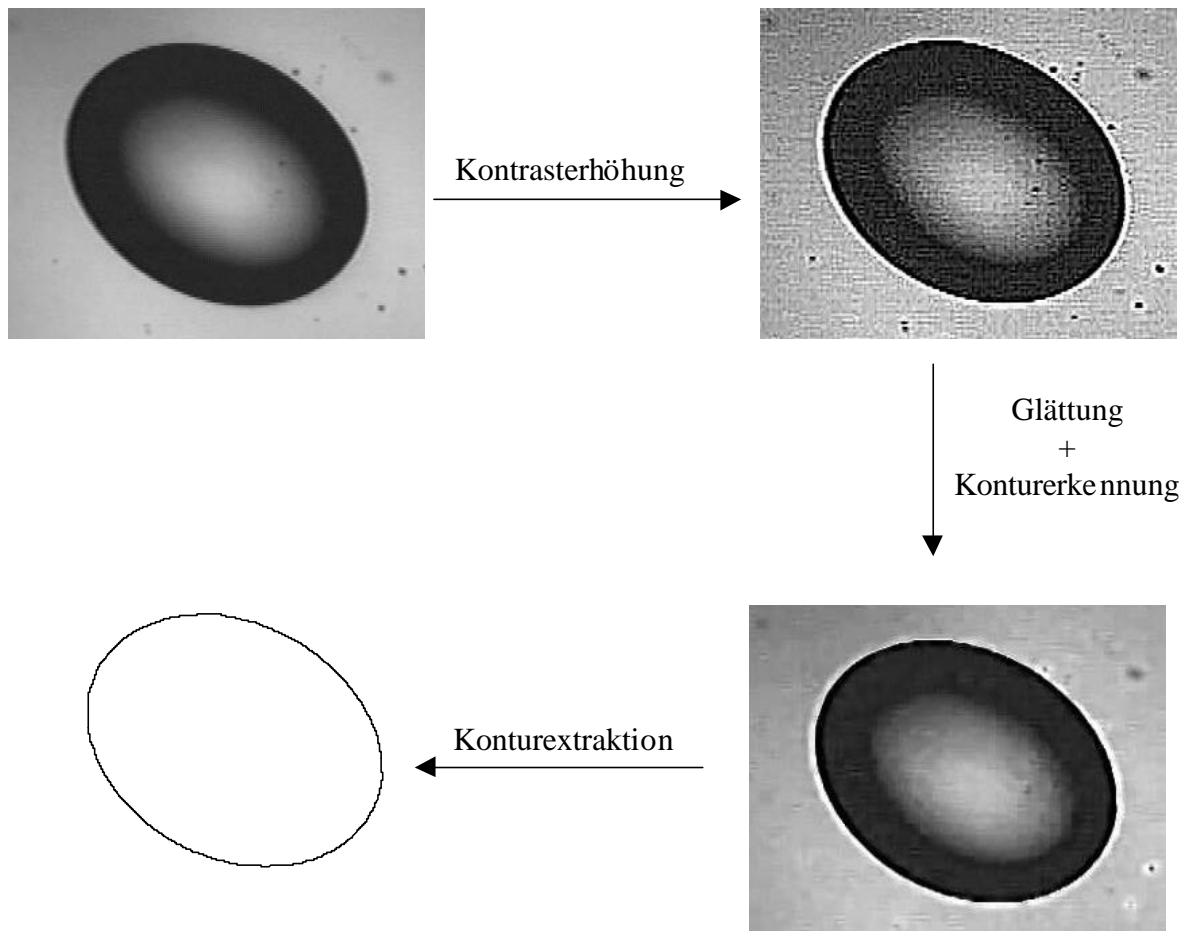
Verschiedene chemisch vernetzte Polyamid A - Mikrokapseln wurden im linearen Scherfeld analysiert. Die verwendeten Mikrokapseln, deren innere Phase wäbrig ist, waren dabei in einer organischen äußeren Phase suspendiert. Im Gegensatz zu der von *K.S. Chang* [41] eingesetzten Variante schließt diese Phasenzusammensetzung die Ausbildung monolithischer Kapseln aus, da die Polymerisation in die äußere organische Phase hinein verläuft (vgl. Kap. 3.1).

Die Mikrokapseln unterschieden sich sowohl durch ihre Größe als auch durch die Dauer der Polymerisation. Digitale Aufnahmen einer Mikrokapsel bei verschiedenen Scherraten sind in Abb. 5-18 zusammengestellt.



**Abb. 5-18:** Deformationssequenz einer Polyamid A20 - Mikrokapsel ( $r = 208 \mu\text{m}$ )

Das Hauptaugenmerk wurde auf die scherratenabhängige Deformation  $D$  und den Anstellwinkel  $q$  der Mikrokapseln gelegt. Diese Größen wurden mit Hilfe einer aufwendigen Bildverarbeitungsprozedur aus den digitalen Aufnahmen ermittelt. In Abb. 5-19 sind die Hauptschritte dieser Prozedur zusammengestellt.

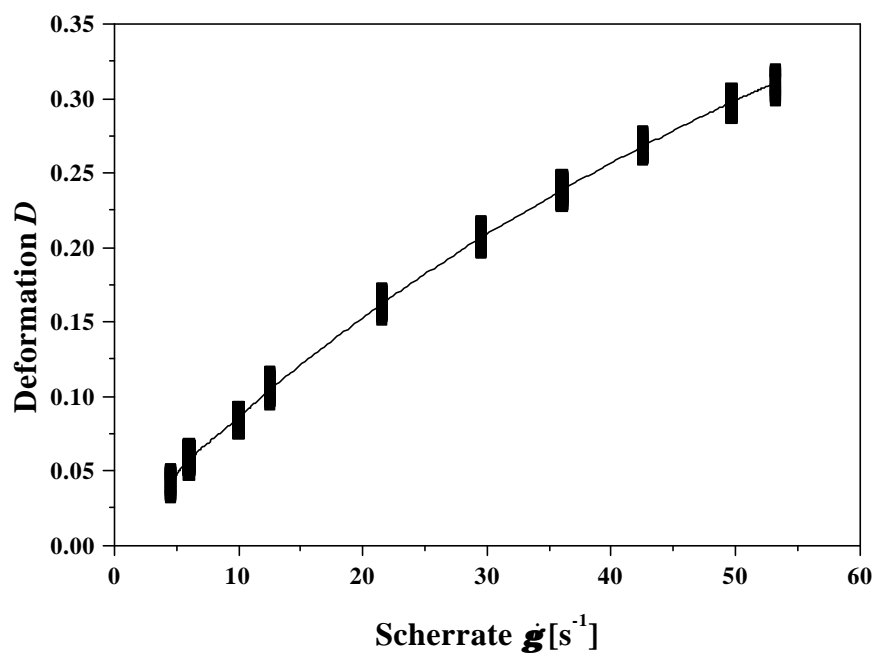


**Abb. 5-19:** Extraktion der Partikel-Kontur aus einer digitalen Mikrokapsel-Aufnahme unter Verwendung der Bildverarbeitungssoftware Optimas 6.0 (Stemmer Imaging)

Die Extraktion der Mikrokapsel-Kontur beginnt mit einer Kontrastverstärkung der digitalen Aufnahme durch Anwendung eines Hochpaß-Filters, um die tatsächliche Kontur vom Hintergrund hervorzuheben. Daraufhin wird eine geringfügige Glättung durchgeführt, bei welcher die Helligkeit eines Zielpixels durch die mittlere Helligkeit der benachbarten Pixel

ersetzt wird. Zuletzt wird der Intensitäts-Schwellenwert der Konturerkennung so gewählt, daß nur die dunklen Bereiche der Mikrokapsel, nicht aber der hellere Hintergrund, berücksichtigt werden. Die derart extrahierte Kontur wird mit einer Ellipse angepaßt, deren Größe und Orientierung die Bestimmung von  $D$  und  $q$  ermöglichen.

Das charakteristische Verhalten dieser Meßwerte erlaubt nach den in Kap. 3.3.1 vorgestellten Kriterien Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Kapselmembran. Abb. 5-20 und 5-21 zeigen stellvertretend für alle untersuchten Mikrokapseln die scherinduzierte Entwicklung von  $D$  und  $q$  für eine Mikrokapsel mit einer Polyamid A20 - Membran. Beide Abbildungen zeigen eine breite Meßwertstreuung für  $D$  und  $q$  diese ist jedoch kein Zeichen von Ungenauigkeit, sondern spiegelt eine Form-Oszillation der Mikrokapseln wider, die in Kap. 5.2.4 näher analysiert wird.



**Abb. 5-20:** Deformation einer Mikrokapsel in Abhängigkeit von der aufgewandten Scherrate  $\dot{g}$ , Polyamid A20, unter Berücksichtigung einer Form-Oszillation der Kapsel



Die in Abb. 5-20 gewählte Auftragung wird zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls eingesetzt. Es ist in diesem Fall üblich (vgl. *K.S. Chang* [41]), zur Beschreibung des Materialverhaltens das *Mooney-Rivlin* Gesetz als Modell zu verwenden. Nach *Barthès-Biesel* [49] besteht für Mikrokapseln, die dem *Mooney-Rivlin* Gesetz entsprechen, im Bereich kleiner Deformationen ein linearer Zusammenhang zwischen  $D$  und  $C$ . Er wird folgendermaßen formuliert:

$$D = \frac{25}{4} C = \frac{25 \mathbf{h} g r}{E_s} \quad (5.10)$$

Paßt man den linearen Bereich von  $D = f(\mathbf{g})$  mit einer Geradengleichung der Form  $y = ax + b$  an, so kann man unter Berücksichtigung der Steigung  $a$  und Gl. (5.9) den Modul  $E_s$  berechnen.

$$E_s = \frac{25 \mathbf{h} r}{4a} \quad (5.11)$$

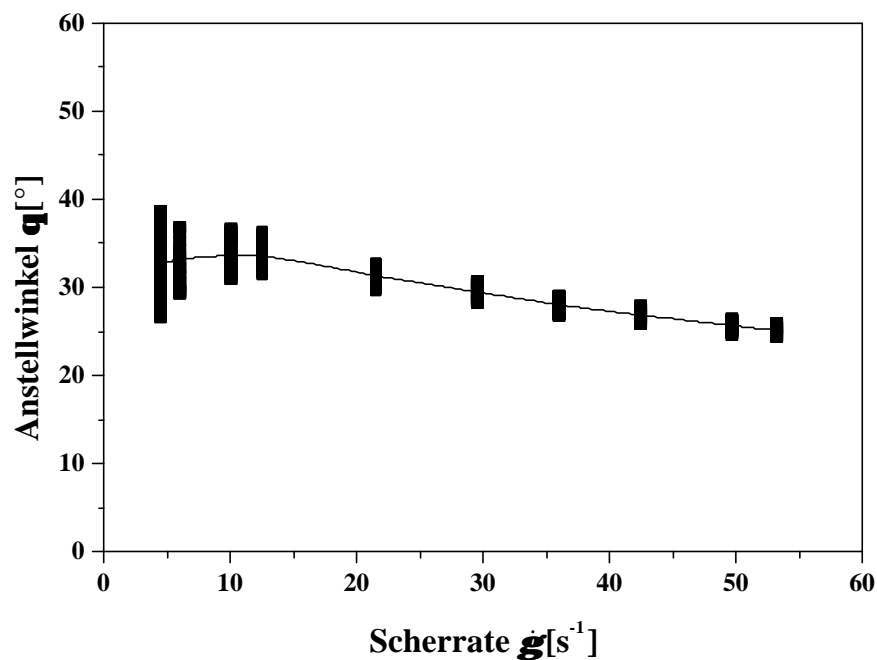
Die bei höheren Scherraten auftretende Abweichung von der Linearität zu niedrigeren Deformationswerten kann einerseits als Zeichen für den viskoelastischen Charakter des Wandmaterials gewertet werden, andererseits aber auch als eventueller Effekt einer Scherverfestigung („shear hardening“) interpretiert werden. Eine einsetzende Scherverfestigung würde die Deformation der Mikrokapsel erschweren und daher die Verschiebung zu niedrigeren Deformationswerten hervorrufen. Ferner ist es denkbar, daß die Abweichung dennoch mit dem theoretischen Modell von *Barthès-Biesel* in Einklang gebracht werden kann, indem bei der Störungsrechnung Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Die Tatsache, daß der für viskoelastische Materialien typische Grenzwert der Deformation bei kleinen Deformationen nicht erreicht wird, spricht für einen im betrachteten Zeitfenster geringeren viskosen Beitrag zum dominierend elastischen Verhalten.

Der Grenzwert der Deformation dient nach einer Theorie von *Barthès-Biesel* [65] über Gl. (3.39) zur Ermittlung einer Membranviskosität  $\mathbf{h}$ . Eine Auswertung eines eventuell auftretenden Plateaus der Deformation auf der Basis dieses Ansatzes wäre jedoch sehr kritisch, da eine stationäre Viskosität impliziert wird. Es wird vernachlässigt, daß das viskose Verhalten - wie bereits in Kap. 5.1.2 dargelegt - stark frequenzabhängig ist und eine Viskositätsangabe ohne gleichzeitigen Bezug auf die entsprechende Frequenz problematisch

ist. So nimmt beispielsweise die Viskosität eines vernetzten Systems bei Frequenzen  $\omega \rightarrow 0$  rad/s unendlich große Werte an.

Bei einer Deutung der in Abb. 5-20 auftretenden Abweichung von der Linearität als Effekt einer Scherverfestigung muß beachtet werden, wie geringfügig dieser Effekt ist. Im Zuge eines Amplitudentest an der ebenen Membran (Abb. 5-12) ist er nicht deutlich zu erkennen.



**Abb. 5-21:** Orientierung einer Mikrokapsel im Scherfeld in Abhängigkeit von der aufgewandten Scherrate, Polyamid A20, unter Berücksichtigung einer Formoszillation der Kapsel

Aus Abb. 5-21 ist ersichtlich, daß der Orientierungswinkel der Mikrokapsel im Meßbereich bei zunehmender Scherrate nur geringfügig abnimmt. Diese Beobachtung stützt die Annahme eines elastischen Materials mit geringerem viskosen Beitrag. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 gezeigt, bleibt nach einer Theorie von *Barthès-Biesel et al.* [67] der Anstellwinkel einer Kapsel mit rein elastischer Membran bei zunehmender Scherung konstant, während derjenige einer Kapsel mit viskoelastischem Wandmaterial mit zunehmender Scherrate auf  $0^{\circ}$  absinkt. Geringfügige Abnahmen des Anstellwinkels deuten nicht notwendi-

gerweise auf viskoses Verhalten hin, sondern lassen sich theoretisch auch durch Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung bei der Störungsrechnung beschreiben [68].

Bei Kenntnis des Elastizitätsmoduls  $E_s$  ist es möglich, das Deformationsverhalten unterschiedlicher Kapseln gleicher Polymerisationszeit zu vergleichen und in Bezug auf Reproduzierbarkeit zu beurteilen. Tabelle 5-1 bietet einen Überblick über die experimentell bestimmten Elastizitätsmoduln von 6 Mikrokapseln mit Radien zwischen 138  $\mu\text{m}$  und 227  $\mu\text{m}$ , die jeweils 20 Minuten polymerisiert wurden.

**Tab. 5-1:** Elastizitätsmoduln von verschiedenen Polyamid A20 - Mikrokapseln mit Radien von 138  $\mu\text{m}$  bis 227  $\mu\text{m}$

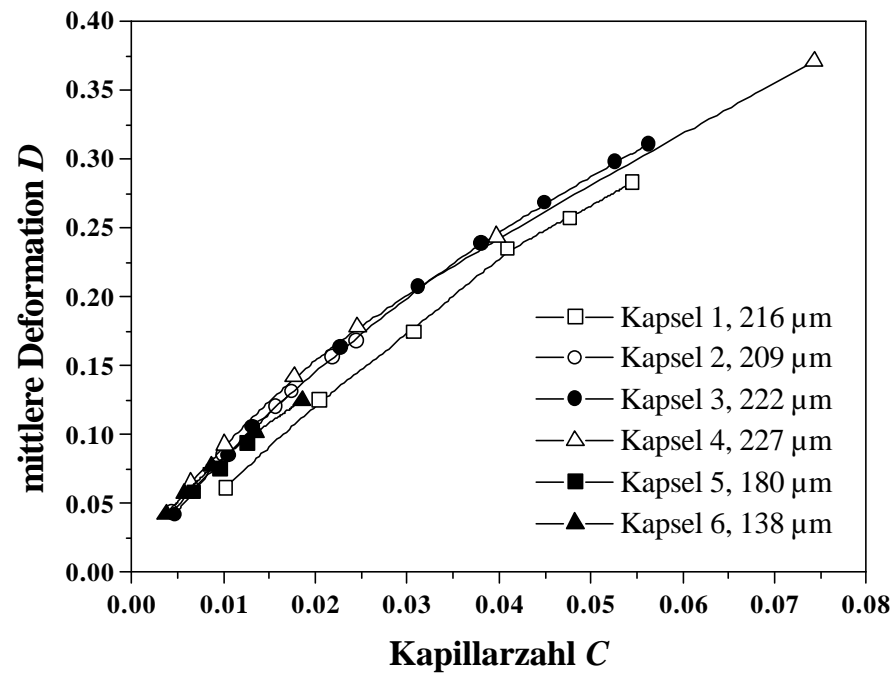
Mikrokapsel	Radius $r$ [ $\mu\text{m}$ ]	Elastizitätsmodul $E_s$ [N/m]
1	216	0.15
2	209	0.23
3	222	0.20
4	227	0.24
5	180	0.23
6	138	0.27

Die in Tabelle 5-1 dargestellten Elastizitätsmoduln berücksichtigen gemäß Gl. (5.10) die jeweiligen Kapselradien und zeigen daher keine Abhängigkeit vom Radius. Die verschiedenen Kapseln liefern einen mittleren Elastizitätsmodul  $E_s = 0.22 \text{ N/m}$ , der mit einer Standardabweichung von 19 % behaftet ist. Diese Abweichung, die – wie sich später zeigen wird – für andere untersuchte Polymerisationszeiten noch größer ist, wird durch mehrere Faktoren bestimmt.

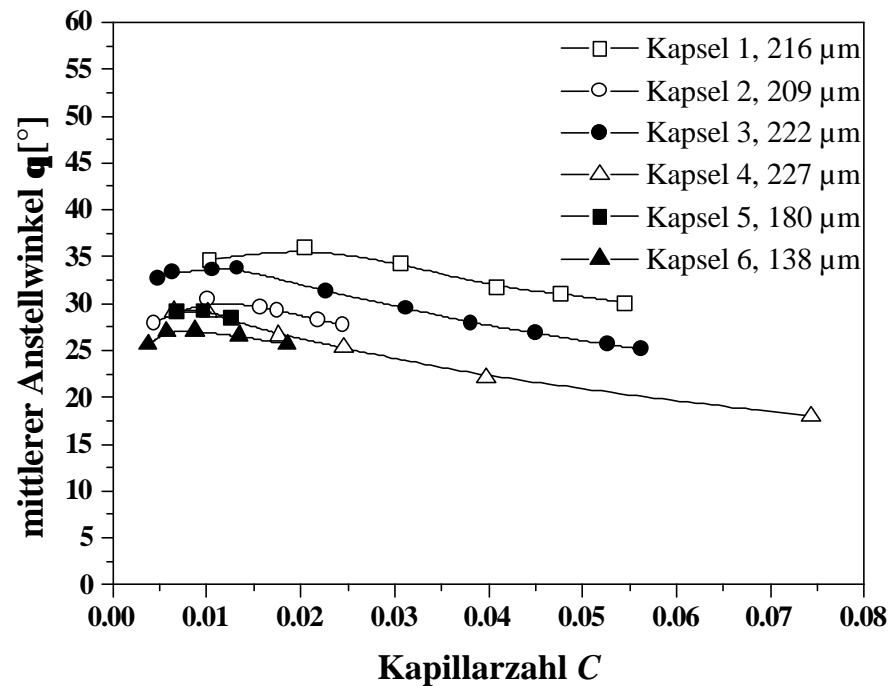
Zum einen wird die Säuredichlorid-Lösung für jede Messung neu angesetzt, so daß zwar eine vorzeitige Hydrolyse des Monomers vernachlässigbar ist, aber kleine Konzentrationschwankungen auftreten können. Dies gilt insbesondere, da das Ansetzen einer Maßlösung mit hochviskosem Silikonöl ( $\eta = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) sehr problematisch ist. Für eine Grenzflä-

chenreaktion sind jedoch nur die relativen Konzentrationsverhältnisse direkt an der Grenzfläche relevant, nicht aber die absoluten Konzentrationen in der Bulk-Phase. Daher werden Konzentrationsschwankungen keine sehr große Fehlerquelle darstellen. Ein weiteres Problem rührt vom Abbruch der Polymerisation her. Die Reaktion kann nicht immer exakt zur selben Zeit gestoppt werden, Schwankungen von  $\pm 30$  Sekunden müssen einkalkuliert werden. Da die Reaktion im Bereich von 20 Minuten noch sehr schnell abläuft, ist es denkbar, daß diese Schwankungen bereits den Elastizitätsmodul beeinflussen. Die schwerwiegendste Ursache für die hohe Standardabweichung scheint allerdings in der Auswertung der  $D = f(\dot{\gamma})$  Auftragung begründet zu sein. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls wird stark durch den Wertebereich beeinflusst, der für eine Regressionsanalyse berücksichtigt wird. Generell können zur Durchführung des linearen Fit im Bereich kleiner Deformationen alle Wertepaare mit  $D \ll 1$  [67] einbezogen werden. Die Korrelationskoeffizienten der Kapselmessungen 1 – 6 liegen zwischen 0.939 und 0.990. Bei Betrachtung von Abb. 5-20 wird deutlich, wie schwierig es ist, die obere Grenze des linearen Bereiches festzusetzen. Hierbei kann sich die Steigung der Geradengleichung, und somit gemäß Gl. (5.10) auch der Elastizitätsmodul, schon durch Erweiterung des zum Anpassen berücksichtigten linearen Bereichs um ein Wertepaar verändern.

Repräsentativ für alle Messungen sind in den Abbildungen 5-22 und 5-23 die Abhängigkeit der Deformation und des Anstellwinkels von der Kapillarzahl für die in Tabelle 5-1 aufgelisteten Mikrokapseln dargestellt. Man betrachtet anstelle der Scherrate  $\dot{\gamma}$  die Kapillarzahl  $C$ , da diese als dimensionslose Scherrate verstanden wird und beispielsweise Unterschiede im Partikelradius berücksichtigt. Zur besseren Übersicht wurde die Form-Oszillation der Mikrokapseln ignoriert und statt dessen nur die mittlere Deformation und der mittlere Anstellwinkel betrachtet.



**Abb. 5-22:** Deformation als Funktion der Kapillarzahl für verschieden große Mikrokap-  
seln, Polyamid A20



**Abb. 5-23:** Orientierung verschieden großer Mikro kapseln im Scherfeld als Funktion der Kapillarzahl, Polyamid A20

Die Mikro kapseln weisen ein sehr gut reproduzierbares Deformationsverhalten auf, insbesondere in Bezug auf die charakteristische Kurvenform (vgl. Abb. 5-22). Die in Abbildung 5-23 dargestellte Orientierung der Mikro kapseln in Abhängigkeit von der Kapillarzahl ist durch eine vergleichsweise große Abweichung unter den unterschiedlichen Mikro kapseln gekennzeichnet. Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß die Abweichung sich nur auf die absoluten Winkel bezieht. Die relative Abnahme des Orientierungswinkels verläuft für alle Kapseln mit nahezu der gleichen negativen Steigung. Die Abweichung der absoluten Werte ist wahrscheinlich auf ein Problem bei der Auswertung der einzelnen Kapselaufnahmen zurückzuführen. Die Auflösung des optischen Systems ist beschränkt. Sie wurde zwar bereits durch Kontrastverstärkung mit Hilfe eines Videoenhancers verbessert, dennoch ist die Genauigkeit der bei der Bildverarbeitung durchgeführten Konturextraktion durch die Pixelauflösung begrenzt. Diese Problematik macht sich besonders im Bereich hoher Krümmung bemerkbar und beeinflusst die Bestimmung des Anstellwinkels  $q$  sehr

stark. Da die Deformation  $D$  eine relative Größe ist und durch einen Quotienten der beiden Ellipsoid-Achsen  $L$  und  $B$  gegeben ist, fällt der Einfluß der Pixelauflösung hier weniger ins Gewicht. Bemerkenswert an dem in Abb. 5-23 dargestellten Orientierungsverhalten ist die Tatsache, daß die Orientierungswinkel für alle Kapsel-Messungen zu kleinen Scherraten (Kapillarzahlen) nicht auf den theoretisch geforderten Winkel von  $45^\circ$  extrapoliert werden können. Zur Zeit ist jedoch noch fraglich, ob es sich hierbei um ein Artefakt, oder um einen tatsächlich mit dem strömungsinduzierten Verhalten der Mikrokapseln verknüpften Effekt handelt.

### 5.2.3 Dreidimensionale Darstellung einer Mikrokapsel im Scherfeld

Bedingt durch den apparativen Aufbau des Rheoskops ist die Deformation von Mikrokapseln nur parallel zur Scherebene ( $xy$ -Ebene) meßbar. Das Verhalten der Partikel senkrecht zur Scherebene ist experimentell nicht direkt zugänglich, läßt sich jedoch bei bekannten Größen  $L$  und  $B$  mathematisch ermitteln. Unter der Voraussetzung, daß das Volumen einer Mikrokapsel über alle Scherraten konstant bleibt, kann die Länge der unbekannten Achse über die Volumengleichung einer Ellipse berechnet werden. Im sphärischen Ruhezustand mit dem Partikelradius  $r$  ist das Volumen  $V_0$  gegeben als:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (5.12)$$

Als Maß für den Radius dienen im Experiment  $L/2$ , bzw.  $B/2$ . Da im Realfall die Längen  $L$  und  $B$  im Ruhezustand nicht absolut gleich sind, verwendet man die folgende Beziehung

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{(L/2 + B/2)}{2} \right)^3 \quad (5.13)$$

Für elliptisch deformierte Mikrokapseln gilt:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi \frac{L}{2} \cdot \frac{B}{2} \cdot \frac{Z}{2} \quad (5.14)$$

wobei  $Z$  die Länge der unbekannten Achse angibt, die letztendlich unter um Umformung von Gl. (5.14) in

$$Z = \frac{6V_0}{\pi LB} \quad (5.15)$$

erhalten werden kann.

Um diese Berechnungen zu überprüfen eignet sich ein theoretisches Modell von *Barthès-Biesel et al.* [67]. Dieses definiert die Achsen 1 ( $x$ ), 2 ( $y$ ) und 3 ( $z$ ), die entsprechenden Längen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  und vergleicht die Deformation  $D_{12}$  parallel zur Scherebene mit der Deformation  $D_{13}$  senkrecht dazu. Diese Deformationen stehen über

$$D_{13} = \frac{1}{2} D_{12} \quad (5.16)$$

zueinander in Beziehung.

$D_{12}$  und  $D_{13}$  definieren sich analog Gl. (3.16) als Verhältnisse der Haupt- und Nebenachsen der deformierten Mikrokapsel.

$$D_{12} = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \quad (5.17)$$

$$D_{13} = \frac{A_1 - A_3}{A_1 + A_3} \quad (5.18)$$

Hieraus läßt sich die Länge  $A_3$  (entspricht  $Z$ ) errechnen, indem man ausgehend von Gleichung (5.19) mehrere mathematische Umformungen durchführt.

$$\frac{D_{12}}{2} = \frac{A_1 - A_3}{A_1 + A_3} \quad (5.19)$$

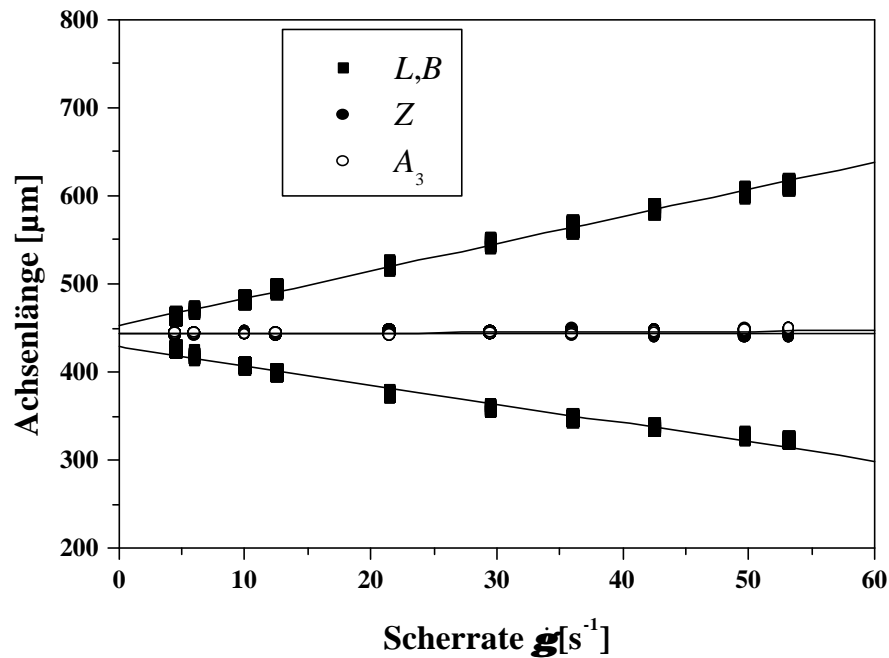
Die resultierende Formel enthält nur noch bekannte Größen, aus denen  $A_3$  ermittelt werden kann:

$$A_3 = A_1 \frac{A_1 + 3A_2}{3A_1 + A_2} \quad (5.20)$$

Abb. 5-24 zeigt die Abhängigkeit der Kapseldimensionen von der Scherrate. Hierbei werden die unter Annahme konstanten Volumens ermittelten  $Z$ -Werte mit den aus der Theorie hergeleiteten Daten für  $A_3$  verglichen. Es zeigt sich, daß der experimentelle und der theoretische Ansatz zur Bestimmung der unbekannten Achsenlänge gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Bei der scherinduzierten Deformation der Mikrokapsel ändert sich die Länge der Achse senkrecht zur Scherebene kaum, während sich die Längen der in der Scherebene befindlichen Achsen mit zunehmender Scherrate deutlich verlängern, bezie-

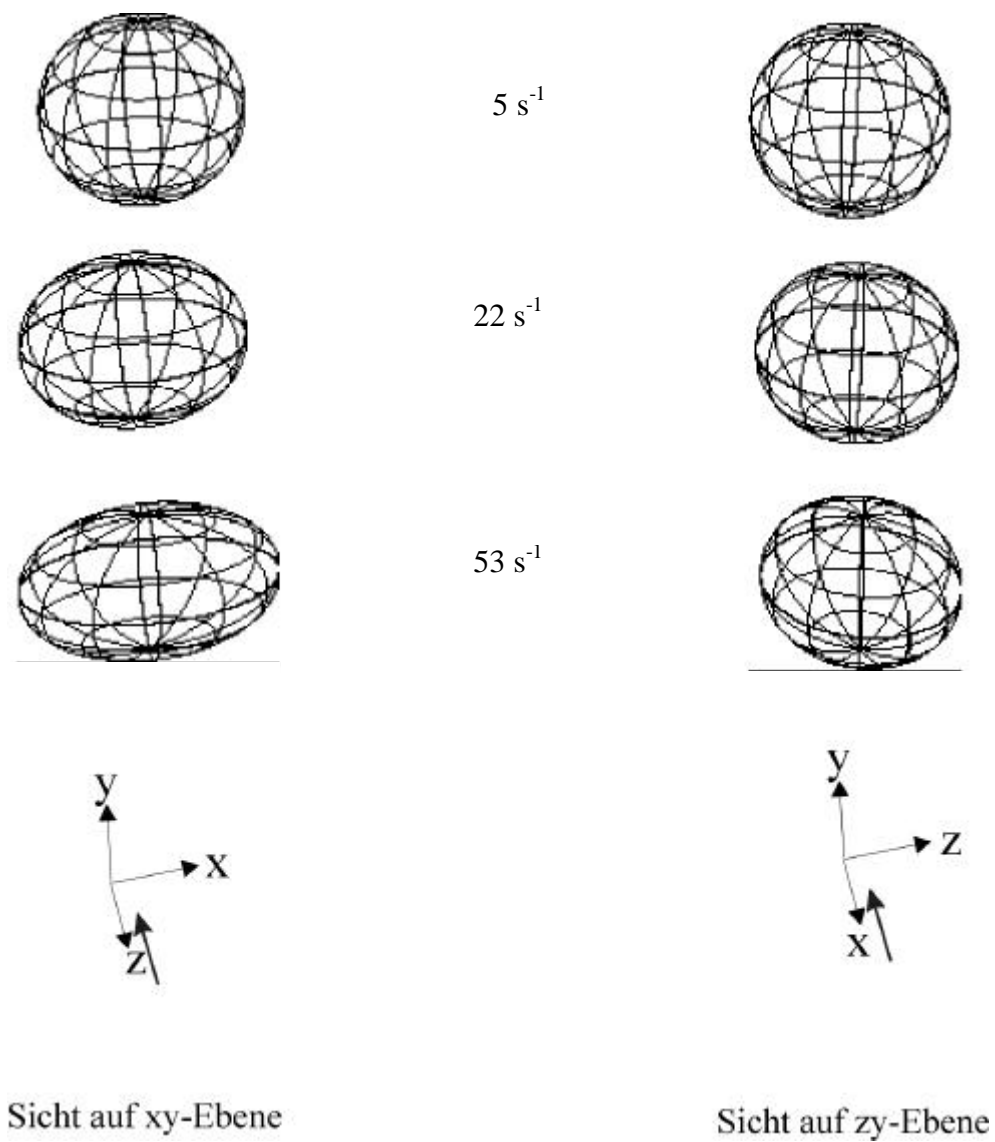


hungsweise verkürzen. Die in einer Ebene erzeugten Scherkräfte wirken folglich nur in zwei Dimensionen und haben auf die andere Raumrichtung keinen nennenswerten Einfluß.



**Abb. 5-24:** Verhalten der Achsenlängen einer deformierten Mikrokapsel mit zunehmender Scherrate

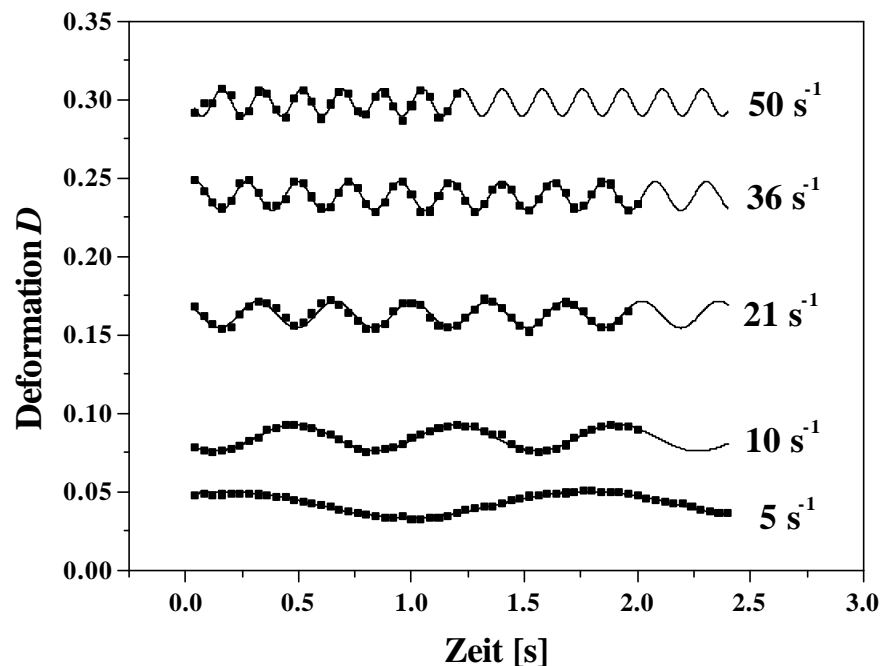
Eine deformierte Mikrokapsel im linearen Scherfeld ist diesen Ergebnissen zufolge in Bezug auf ihre Hauptachse nicht rotationssymmetrisch, sondern ein Körper, der dreidimensional wie in Abb. 5-25 gezeigt visualisiert werden kann. Bei der Sicht auf die  $zy$ -Ebene ist deutlich zu erkennen, daß die Mikrokapsel ihre Größe in der  $z$ -Achse im Verlauf der Deformation kaum verändert.



**Abb. 5-25:** Dreidimensionale Simulation einer Mikrokapsel bei verschiedenen Scher-raten

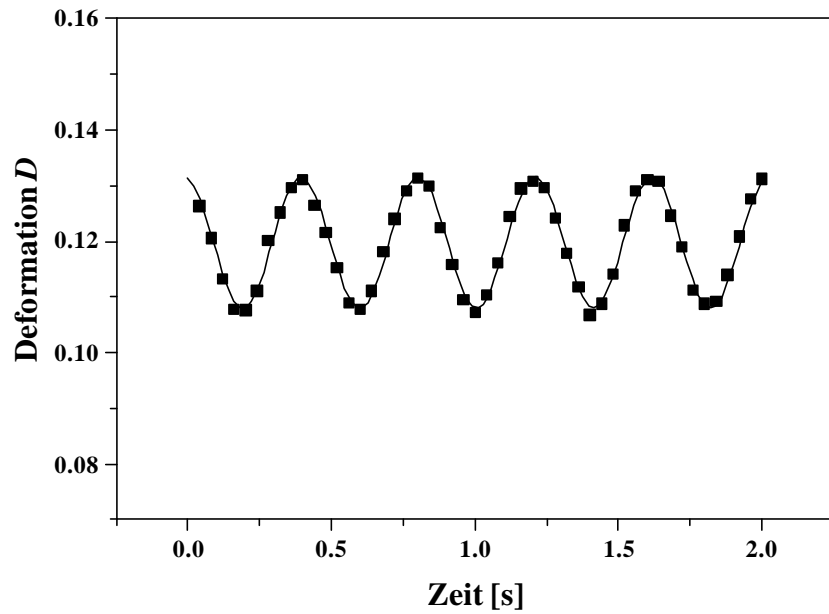
### 5.2.4 Oszillationen einer Mikrokapsel bei konstanter Scherrate

Im Zuge der Deformationsuntersuchungen im Rheoskop zeigte sich, daß sowohl die ellipsoide Deformation, als auch die Ausrichtung der Mikrokapseln im Strömungsfeld von einem dynamischen Oszillationsphänomen begleitet werden. Bei vorgegebener konstanter Scherrate liegen die Kapseln offensichtlich nicht in stabiler Form vor, sondern oszillieren um eine mittlere Deformation, beziehungsweise um einen mittleren Anstellwinkel. Die Oszillationen setzen bereits bei den niedrigsten untersuchten Scherraten ein und sind sehr periodisch und reproduzierbar für unterschiedliche Kapseln. Eine Übersicht über die Oszillation der Deformation bei verschiedenen Scherraten bietet Abb. 5-26.

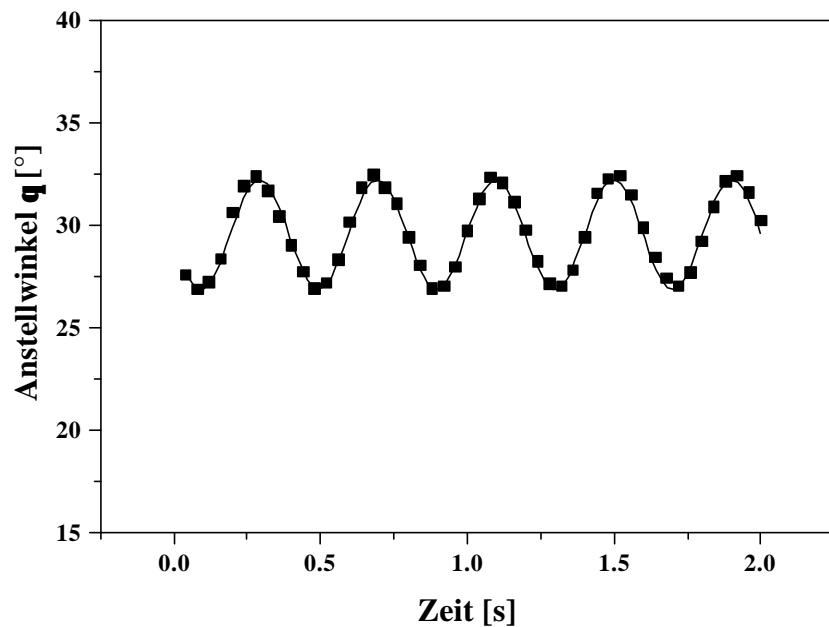


**Abb. 5-26:** Oszillation der Deformation einer Mikrokapsel bei verschiedenen Scherraten, Polyamid A20,  
 ■ : gemessen, — : gefittet

Der genaue Oszillationsverlauf ist in Abb. 5-27 und Abb. 5-28 am Beispiel einer Mikrokapsel bei einer Scherrate von  $18 \text{ s}^{-1}$  dargestellt.



**Abb. 5-27:** Oszillation der Deformation einer Mikrokapsel bei einer Scherrate von  $18 \text{ s}^{-1}$ , Polyamid A20, ■ : gemessen, — : gefittet



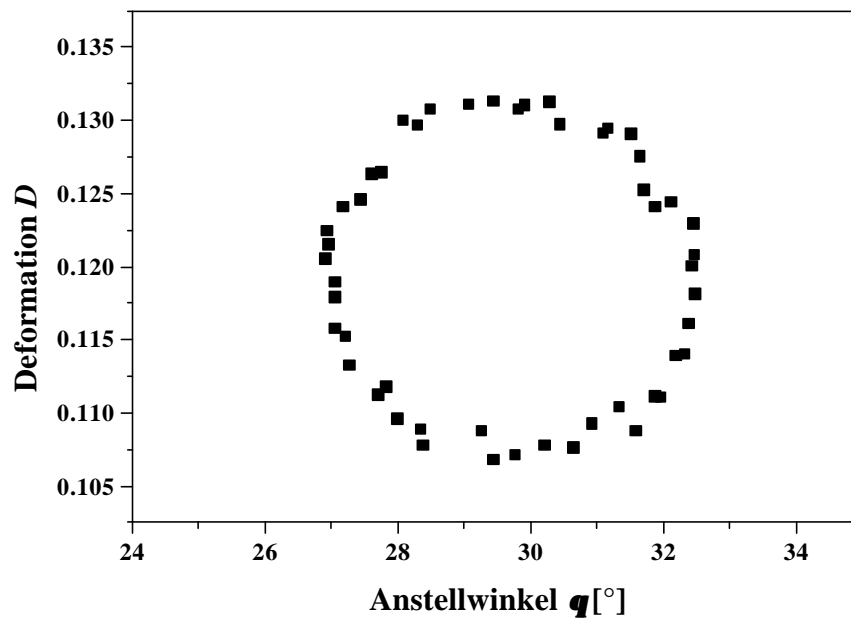
**Abb. 5-28:** Oszillation des Anstellwinkels einer Mikrokapsel bei einer Scherrate von  $18 \text{ s}^{-1}$ , Polyamid A20, ■ : gemessen, — : gefittet

Die beobachteten Meßwerte lassen sich in erster Näherung jeweils mit einer Sinusfunktion der Form

$$y = a_{osz} + b_{osz} \cdot \sin(\mathbf{w}_{osz} x + \mathbf{d}) \quad (5.21)$$

anpassen. Hierbei bezeichnet  $a_{osz}$  die mittlere Deformation oder den mittleren Anstellwinkel, während  $b_{osz}$  und  $\mathbf{w}_{osz}$  die Amplitude und Kreisfrequenz der Schwingung angeben.  $\delta$  ist der Phasenverschiebungswinkel.

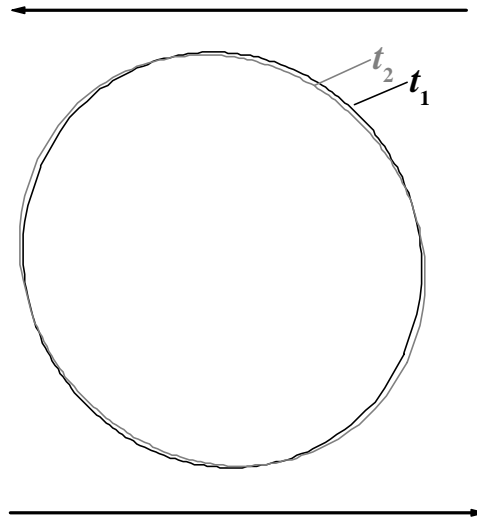
Die beiden Oszillationsvorgänge scheinen miteinander zu korrelieren, besonders da sie mit gleicher Kreisfrequenz ablaufen. Dies kann man anschaulich überprüfen, indem man die jeweiligen Meßwerte gegeneinander aufträgt (Abb. 5-29).



**Abb. 5-29:** Zusammenhang zwischen den Meßwerten Deformation und Anstellwinkel der Form-Oszillation einer Mikrokapsel,  $\dot{\mathbf{g}} = 18 \text{ s}^{-1}$ , Polyamid A20

Die in Abb. 5-29 gewählte Auftragung ist an ein *Lissajous*-Diagramm angelehnt, das bei Versuchen mit elektrischen Oszillographen eingesetzt wird [83]. Dementsprechend kann der deutlich erkennbare kreisartige Zusammenhang als eine Phasenverschiebung zweier gleichförmiger Oszillationen um  $\pi/2$  interpretiert werden.

Die durch die Oszillation induzierte Formänderung einer Mikrokapsel ist in Abb. 5-30 am Beispiel der Konturen zu verschiedenen Zeitpunkten einer Oszillation erkennbar.



**Abb. 5-30:** Zwei Konturen einer oszillierenden Mikrokapsel bei einer Scherrate von  $\dot{\mathbf{g}} = 5 \text{ s}^{-1}$ .  $t_1$ : Zeitpunkt minimaler Deformation,  $t_2$ : Zeitpunkt maximaler Deformation

Die in Abb. 5-30 dargestellte Formänderung bei konstanter Scherrate ist nicht sehr ausgeprägt. Dennoch ist deutlich zu erkennen, daß die zum Zeitpunkt maximaler Deformation  $t_2$  aufgenommene Kapsel entlang der Hauptachse länger und schmaler ist, als die zum Zeitpunkt minimaler Deformation  $t_1$  aufgenommene. Aufgrund der Phasenverschiebung von  $\pi/2$  ist die Oszillation des Anstellwinkels anhand von Aufnahmen maximaler Auslenkung der Deformation nicht feststellbar.

Es stellt sich die Frage, wodurch die beobachteten Oszillationen hervorgerufen werden. Sie sind kein gänzlich neuartiges Phänomen, sondern wurden bereits für Polyamidmikrokapseln aus Diethylentriamin und Sebacinsäuredichlorid in Ansätzen von *K.S. Chang* [41] untersucht. Basierend auf dessen Beobachtungen sind 1998 verschiedene numerisch berechnete Kapselsimulationen veröffentlicht worden, die Schwingungsvorgänge berücksichtigen [84,85]. *Ramanujan et al.* [84] unterscheiden hierbei zwischen zwei Varianten:

- Abklingende Oszillation einer ideal sphärischen Kapsel
- Oszillation als Folge einer geringfügigen Abweichung von der idealen Kugelform

Im Falle einer ideal sphärischen Kapsel stellt sich bei kleinem Viskositätsverhältnis  $I$  und niedriger Scherrate  $\dot{\gamma}$  sofort eine stabile Form ein. Bei höheren Werten von  $I$  und  $\dot{\gamma}$  jedoch kommt es zu einem „Überschiessen“ (over-shoot) dieser Gleichgewichtsform und zu einem nachfolgenden abklingenden Einschwingen in die stabile Form. Obwohl die Mikrokapseln, die dieser Arbeit zugrunde liegen, nahezu ideal sphärisch sind, ist für sie der genannte Mechanismus eher unwahrscheinlich. Die untersuchten Mikrokapseln haben ein sehr kleines Viskositätsverhältnis  $I = 0.001$ , oszillieren bereits bei sehr niedrigen Scherraten und zeigen bei konstanter Scherrate im betrachteten Zeitfenster kein abklingendes Schwingungsverhalten. Desweiteren verändert sich die Deformationsamplitude bei steigender Scherrate kaum, während die Amplitude der Winkelschwingung abnimmt. Diese Tatsache, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen wird, widerspricht dem over-shoot-Mechanismus, für den eine Zunahme der Amplituden bei steigender Scherrate postuliert wird.

Vermutlich werden die Oszillationen durch ein – wenn auch geringfügiges – Abweichen von der idealen Kugelform verursacht [84,85]. Dieser Fall wurde von *Ramanujan et al.* [84] am Beispiel eines leicht oblaten Spheroids mit einem Verhältnis der Hauptachsen im Ruhezustand  $B/L = 0.9$  berechnet. Das Achsenverhältnis entspricht hierbei einer Deformation im Ruhezustand von  $D = 0.05$ . Numerischen Berechnungen zufolge besteht ein Zusammenhang zwischen der Oszillationsperiode  $T_{osz}$  und der Membranrotationsperiode  $T_{tr}$ .

$$T_{osz} = \frac{T_{tr}}{2} \quad (5.22)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Oszillation und Membranrotation wird durch den unsymmetrischen Bereich der Kapsel verursacht: aufgrund der Membranrotation verändert er periodisch seine Position und verursacht derart eine Form-Oszillation.

Die experimentell analysierten Polyamid-Mikrokapseln wiesen im Ruhezustand Deformationen bis maximal  $D = 0.03$  auf, was einem minimalen Achsenverhältnis von  $B/L = 0.97$  gleichkommt. Obwohl die Abweichung von der Kugelform deutlich geringfügiger ist, als die den numerischen Berechnungen zugrunde gelegte, reicht sie dem Anschein nach zur Induktion einer Oszillation aus [86]. Das Oszillationsverhalten stimmt mit dem postulierten

ten Verlauf überein. Leider grenzen *Ramanujan et al.* das Oszillationsverhalten nur zu noch stärker deformierten Ruheformen ab, geben jedoch keinen Hinweis auf eine minimal erforderliche Abweichung von der idealen Kugelform.

Der zeitliche Zusammenhang zwischen Oszillation und Membranrotation gemäß Gleichung (5.22) konnte experimentell bestätigt werden, den in Tabelle 5-2 gezeigten Ergebnissen sind jedoch Kreisfrequenzen zugrunde gelegt. Es gilt also der theoretische Zusammenhang:

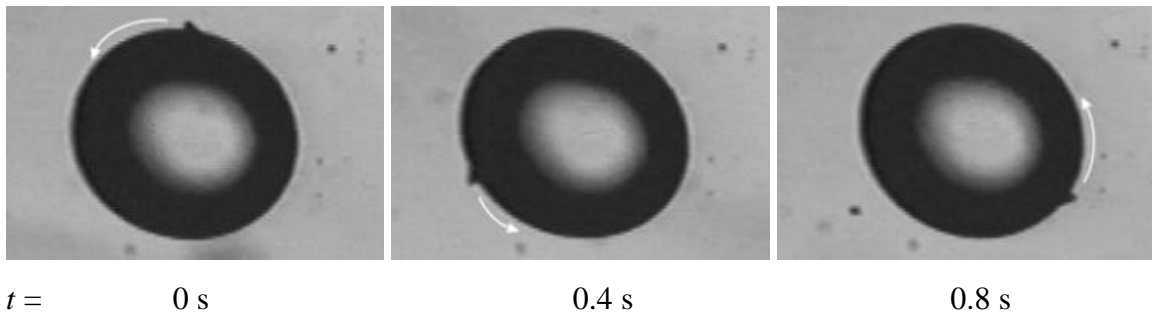
$$\omega_{tt} = \frac{\omega_{osz}}{2} \quad (5.23)$$

**Tab. 5-2:** Experimentell bestimmte Oszillations- und Membranrotationsfrequenzen einer Mikrokapsel bei verschiedenen Scherraten, Polyamid A20

Scherrate $\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\omega_{osz}$ [rad/s]	$\omega_{osz}/2$ [rad/s]	$\omega_{tt}$ [rad/s]
9.0	7.60	3.80	3.83
12.8	10.51	5.26	5.32
16.8	13.97	6.99	6.98

Die eingesetzte Oszillationsfrequenz ist ein Mittelwert der nahezu identischen Frequenzen von Deformations- und Winkel-Oszillation. Zur Bestimmung der Membranrotationsfrequenz wurden während der Polymerisation Aluminium-Tracerpartikel in die Membran inkorporiert (vgl. Abb. 5-31) und deren Umlauffrequenz bei verschiedenen Scherraten ermittelt. Es zeigt sich, daß der halbe Wert der experimentell ermittelten Oszillationsfrequenz  $\omega_{osz}$  gut mit der experimentell bestimmten Membranrotationsfrequenz  $\omega_{tt}$  übereinstimmt. Somit wurde die Gültigkeit des theoretischen Zusammenhangs (Gl. (5.23)) nachgewiesen.



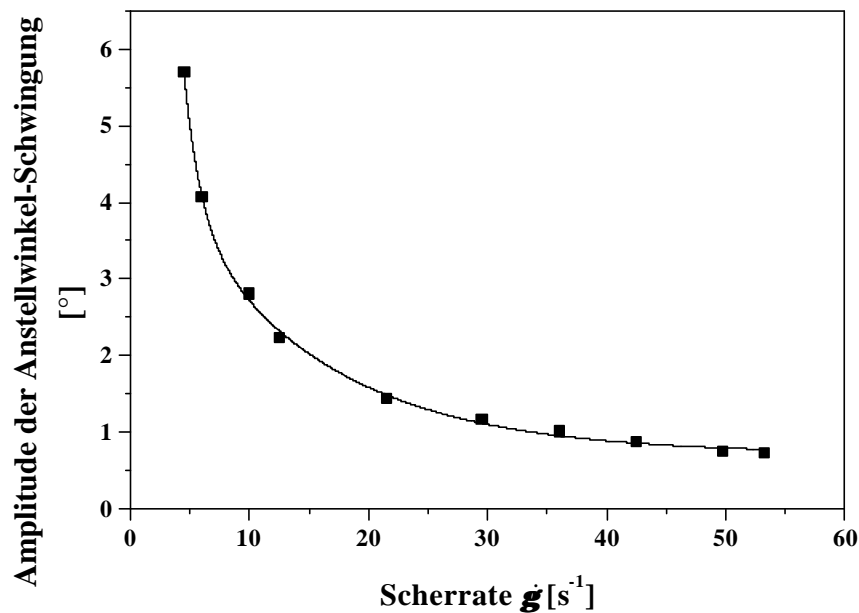


**Abb. 5-31:** Membranrotation bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 12 \text{ s}^{-1}$ , visualisiert über die zeitabhängige Bewegung von fixierten Al-Tracerpartikeln

Wie oben erwähnt bleibt bei zunehmender Scherrate die Amplitude der Deformations-schwingung nahezu konstant, während die Amplitude der Winkelschwingung abnimmt. Bemerkenswert ist, daß diese Abnahme exponentiell verläuft und sich zum Beispiel mit der Funktion

$$y = y_0 + a_1 e^{-(x-x_0)/t_1} + a_2 e^{-(x-x_0)/t_2} \quad (5.24)$$

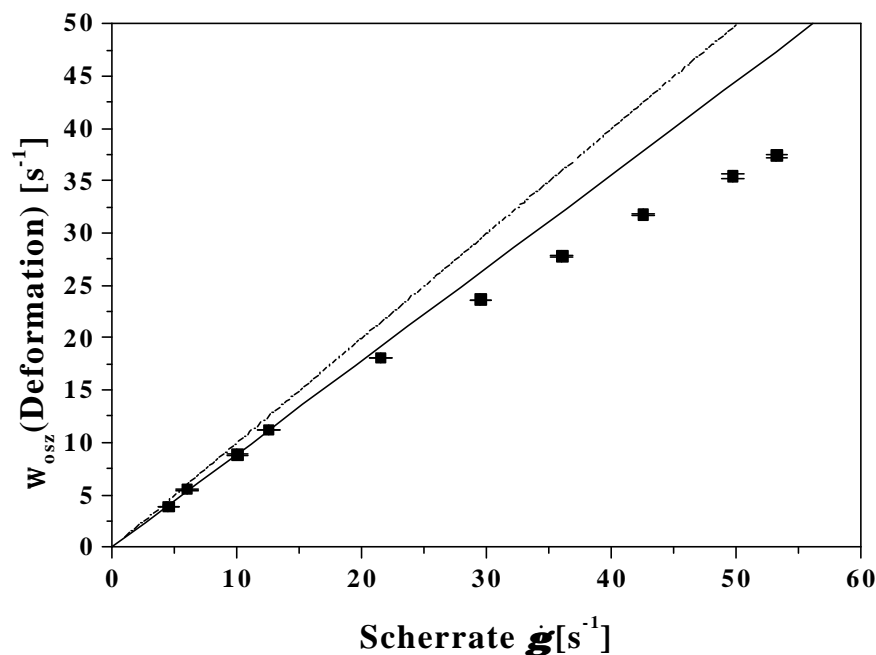
anpassen läßt (siehe Abb. 5-32).



**Abb. 5-32:** Abnahme der Oszillationsamplitude des Anstellwinkels einer Mikrokapsel als Funktion der Scherrate, Polyamid A20

Die Beobachtungen decken sich mit Vorhersagen von *Ramanujan et al.*, nach denen die Oszillationsamplituden mit zunehmender Scherrate abnehmen sollen und dieser Trend für den Anstellwinkel besonders auffällig sein soll. Der ermittelte exponentielle Abfall ist ein bisher nicht erwähntes Phänomen und kann eventuell in Zukunft dazu dienen, die Theorie zum Oszillationsverhalten zu verfeinern.

Im Zuge der Oszillationsuntersuchung konnte eine weitere Besonderheit aufgedeckt werden, die den Zusammenhang zwischen Scherrate und Oszillationsfrequenz betrifft. Im Bereich geringer Scherraten findet man einen linearen Zusammenhang mit der Oszillationsfrequenz. Bei höheren Scherraten jedoch weicht die Oszillationsfrequenz von dieser Linearität zu kleineren Werten ab (Abb. 5-33).



**Abb. 5-33:** Oszillationsfrequenz als Funktion der Scherrate am Beispiel der Deformation einer Mikrokapsel, Polyamid A20

— linearer Fit über begrenzten Datenbereich

----- Gerade, die einem Zusammenhang von  $w_{osz} = \dot{g}$  entspricht

Die ausgezogene Linie in Abb. 5-33 stellt die lineare Anpassung im Bereich niedriger Scherraten dar, welche hierbei der Geradengleichung  $y = 0.9 x$  entspricht. Dieser lineare

Zusammenhang deckt sich relativ gut mit der standardmäßig bei einer rein elastischen Membran gefundenen Beziehung [87,88] zwischen Membranrotationsfrequenz  $\mathbf{w}_{tt}$  und Scherrate  $\dot{\mathbf{g}}$ :

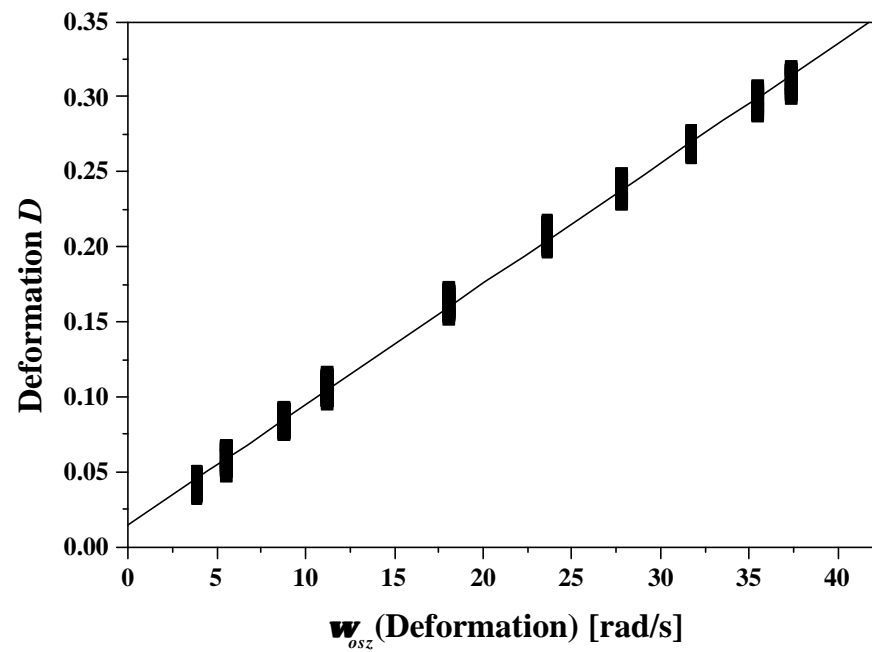
$$\dot{\mathbf{g}} = 2 \cdot \mathbf{w}_{tt} \quad (5.25)$$

Unter Verwendung des experimentell ermittelten Zusammenhangs zwischen Oszillations- und Membranrotationsfrequenz (Gl. (5.23)) resultiert daraus

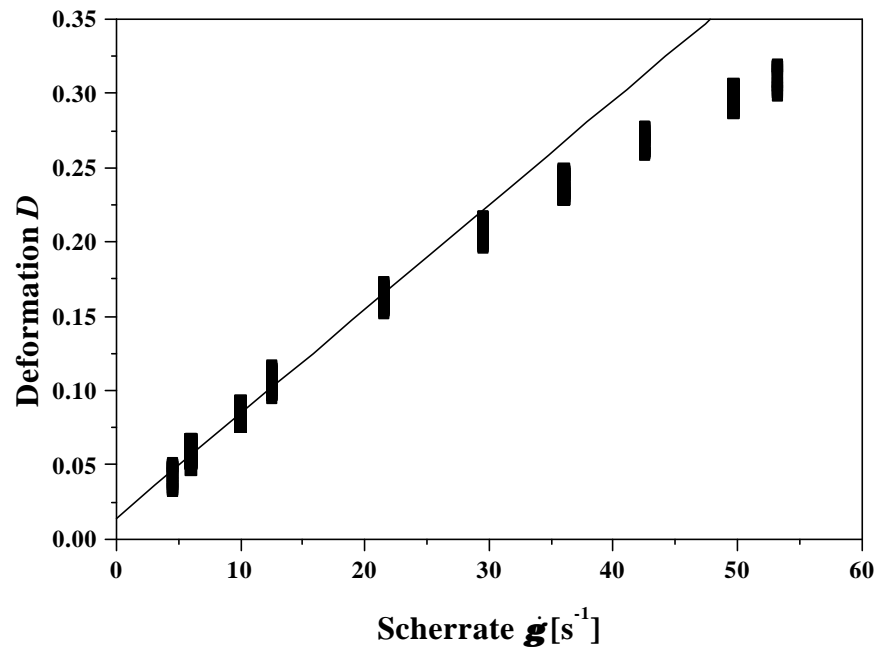
$$\dot{\mathbf{g}} = 2 \frac{\mathbf{w}_{osz}}{2} = \mathbf{w}_{osz} \quad (5.26)$$

Gleichung (5-26) ist Grundlage der in Abbildung 5-33 gestrichelt gezeichneten Gerade. Die Abweichung der Meßwerte vom linearen Verhalten ist wahrscheinlich auf einen Einfluß der Viskosität oder weiterer nicht näher definierter Mechanismen zurückzuführen, die besonders bei höheren Scherraten wirksam werden. Daß die lineare Beziehung (5.25) mit zunehmender Scherrate nicht mehr gilt, ist auch an den Membranrotationsdaten in Tab. 5-2 zu erkennen.

Das Oszillationsverhalten von Mikrokapseln ist bisher nur unzureichend analysiert worden. So tritt beispielsweise im Zusammenhang mit der Oszillationsfrequenz ein zusätzliches interessantes Phänomen auf, welches zur Zeit nicht aufgeklärt werden kann. Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, daß die Deformation  $D$  linear mit der Oszillationsfrequenz  $\mathbf{w}_{osz}$  verknüpft ist (vgl. Abb. 5-34). Eine Auftragung der Deformation  $D$  gegen die Scherrate  $\dot{\mathbf{g}}$ , wie sie in Abbildung 5-35 dargestellt ist, weist hingegen eine deutliche Abweichung von der Linearität auf. Diese Beobachtung korreliert möglicherweise mit der Tatsache, daß bei höheren Scherraten die durch Gleichung (5.26) gegebene Beziehung zwischen Oszillationsfrequenz und Scherrate nicht mehr erfüllt ist.



**Abb. 5-34:** Deformation einer Mikrokapsel in Abhängigkeit von der entsprechenden Kreisfrequenz ihrer Oszillation, Polyamid A20



**Abb. 5-35:** Deformation einer Mikrokapsel in Abhängigkeit von der angelegten Scherrate, Polyamid A20

## 5.2.5 Vergleich des scherinduzierten Deformationsverhaltens einer Mikrokapsel und eines Emulsionstropfens

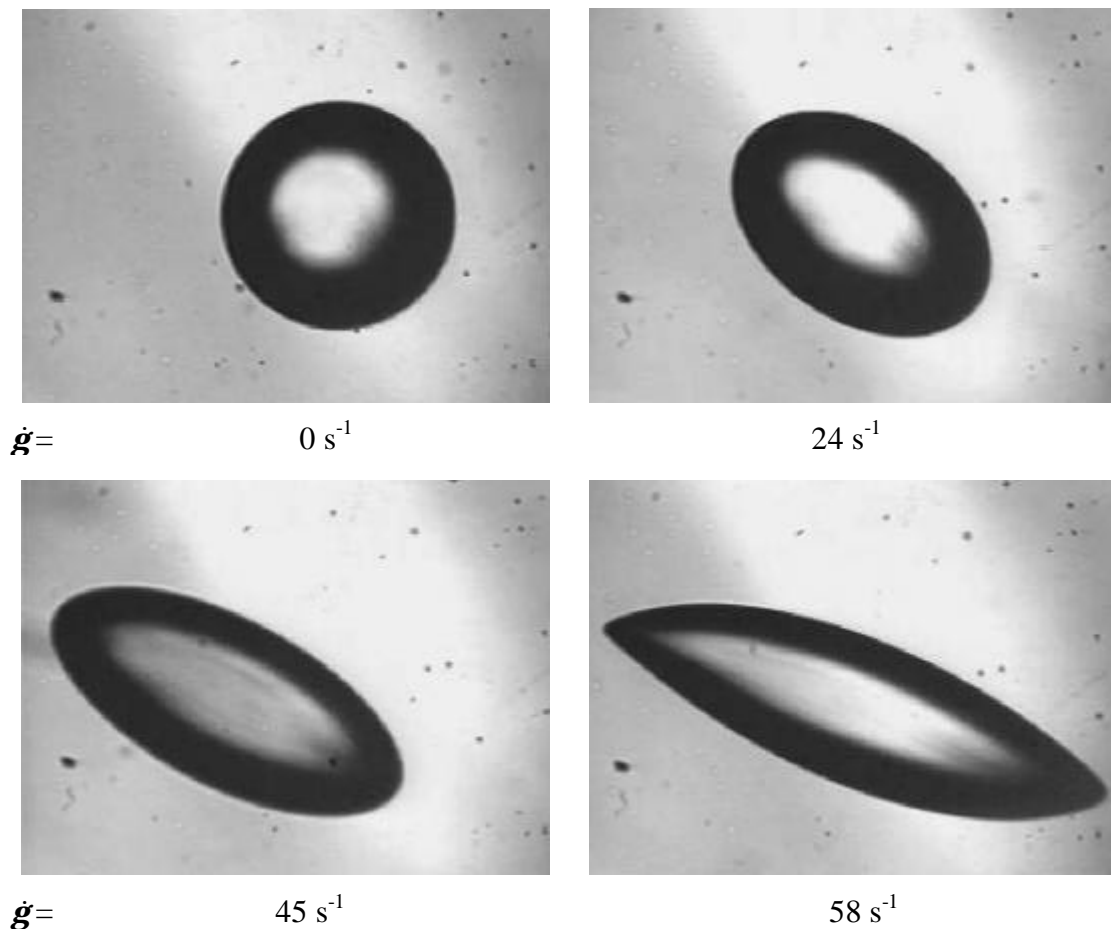
### 5.2.5.1 Deformation eines Emulsionstropfens im linearen Scherfeld

Das Deformationsverhalten eines Emulsionstropfens im linearen Scherfeld wird hauptsächlich bestimmt durch das Verhältnis der Tropfenviskosität zur Viskosität der kontinuierlichen Phase  $I$  und durch die Kapillarzahl  $C$  [89]. Die Kapillarzahl  $C$  ist definiert als Verhältnis verformender Fließkräfte zur Grenzflächenspannung.

$$C = \frac{h\dot{\gamma}r}{\sigma_{\text{Grenz}}} \quad (5.27)$$

Hierbei bezeichnet  $\boldsymbol{h}$  die Viskosität der äußeren Phase,  $\dot{\boldsymbol{g}}$  die angelegte Scherrate und  $r$  den Partikelradius im Ruhezustand.  $\boldsymbol{s}_{Grenz}$  ist die Grenzflächenspannung des Tropfens, die mit Hilfe eines Tensiometers ermittelt werden kann. Aufbau und Funktionsweise dieses Tensiometers werden in Kap. 4.3.1 kurz erläutert.

Das verwendete Emulsionssystem setzt sich zusammen aus einer wäßrigen Lösung von 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan (10 mmol/L) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 mmol/L) als disperse Phase und Silikonöl mit einer Viskosität von  $\boldsymbol{h} = 0.964 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  als kontinuierliche Phase. Abb. 5-36 zeigt eine Deformationssequenz dieses Systems, für das  $\boldsymbol{I} = 0.001$  und  $\boldsymbol{s}_{Grenz} = 33 \text{ mN/m}$  ist.



**Abb. 5-36:** Deformationssequenz eines Emulsionstropfens, disperse Phase: wäßrige Aminlösung, kontinuierliche Phase: Silikonöl ( $\boldsymbol{h} = 0.965 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

Der Emulsionstropfen zeigt eine mit steigender Scherrate zunehmende Deformation. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von *Rallison* [89] führt das sehr niedrige Viskositätsverhältnis  $I = 0.001$  dazu, daß der Tropfen bei mittleren Kapillarzahlen (Scherraten) eine „S“-förmige Gestalt mit spitzen Enden annimmt. Bei einer kritischen Kapillarzahl  $C_{krit} = I^{-0.55}$  wird der Tropfenbruch eintreten, unter den gegebenen Umständen entspricht dies jedoch einer experimentell nicht erreichbaren Kapillarzahl von  $C = 45$ .

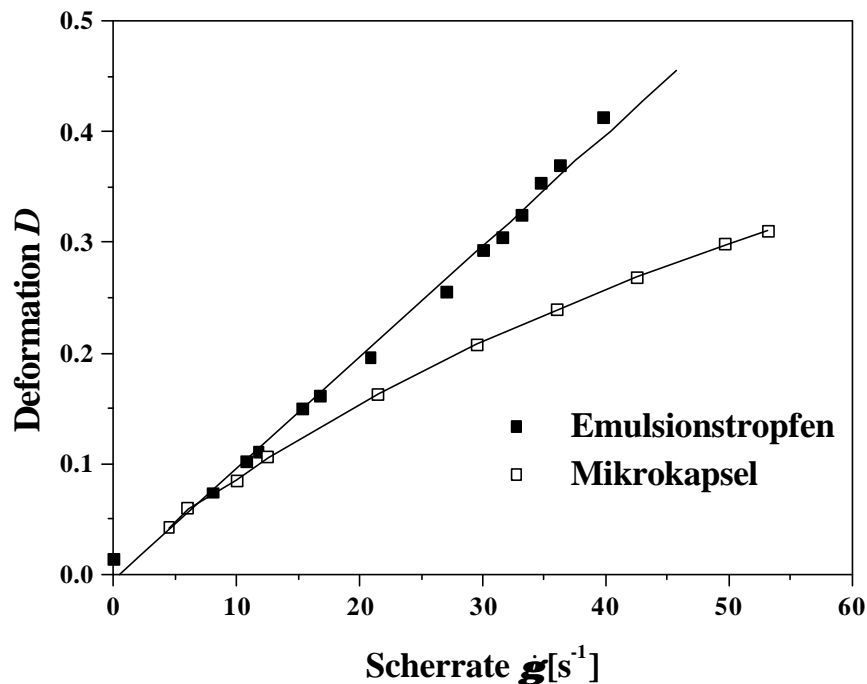
### 5.2.5.2 Vergleich Mikrokapsel – Emulsionstropfen

Das scherinduzierte Deformationsverhalten eines Emulsionstropfens und einer Mikrokapsel, deren innere und äußere Phase analog zur Emulsion gewählt wurden, ist grundsätzlich unterschiedlich. Während im Fall eines Emulsionstropfens die Grenzflächenspannung als Rückstellkraft einer Deformation entgegenwirkt, erfüllen bei einer Mikrokapsel die elastischen Kräfte der Membran diese Funktion [88].

$$C = \frac{h\dot{g}r}{s_{Grenz}} \quad \text{Emulsionstropfen} \quad (5.27)$$

$$C = \frac{h\dot{g}r}{E_s} \quad \text{Mikrokapsel} \quad (3.17)$$

Bei sonst gleichen Bedingungen beruht das abweichende Verhalten im Bereich kleiner Deformationen folglich hauptsächlich auf dem Unterschied der durch  $s_{Grenz}$  und  $E_s$  ausgedrückten Rückstellkräfte, sowie auf der Abschirmung der Kraftübertragung auf die innere Flüssigkeit durch die Kapselmembran. In Abb. 5-37 ist der Vergleich des Deformationsverhaltens einer Polyamid A20 - Mikrokapsel mit dem Elastizitätsmodul  $E_s = 101 \text{ mN/m}$  und eines entsprechenden Emulsionstropfens mit der Grenzflächenspannung  $s_{Grenz} = 33 \text{ mN/m}$  dargestellt. Die Partikelradien sind mit  $r_{kapsel} = 222 \text{ }\mu\text{m}$  und  $r_{tropfen} = 215 \text{ }\mu\text{m}$  nahezu gleich, so daß eine diesbezügliche Beeinflussung des Deformationsverhaltens vernachlässigt werden kann.

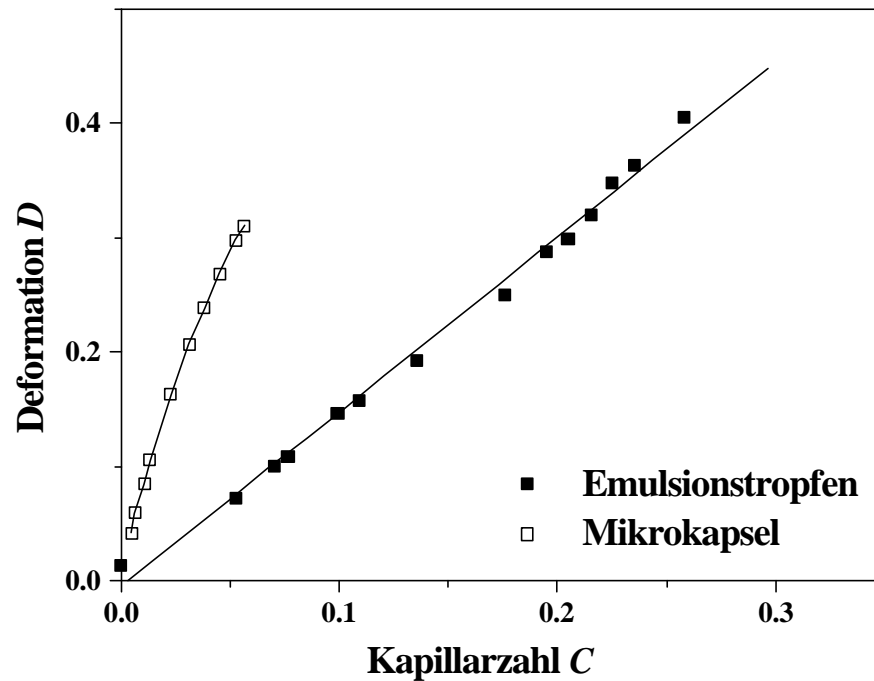


**Abb. 5-37:** Vergleich des Deformationsverhaltens einer Polyamid A20 - Mikrokapsel und eines entsprechenden Emulsionstropfens in Abhängigkeit von der Scherrate

Man erkennt deutlich, daß der Emulsionstropfen leichter deformiert werden kann. Die geringere Deformierbarkeit der Mikrokapsel läßt sich in erster Linie auf die an  $E_s$  und  $\mathbf{s}_{Grenz}$  gemessenen Rückstellkräfte zurückführen: sie sind für die Mikrokapsel ungefähr dreimal größer als für den Emulsionstropfen. Liegen  $E_s$  und  $\mathbf{s}_{Grenz}$  jedoch in gleicher Größenordnung vor, so wird der abschirmende Einfluß des Kapselwandmaterials [88] deutlich. Ein Emulsionstropfen kann unter Scherung die auferlegte Reibungsenergie teilweise an weiter innen liegende Flüssigkeitsschichten weitergeben und so interne Konvektionsströme hervorrufen. Dieser Mechanismus der Energie-Dissipation steht einer Mikrokapsel nur begrenzt zur Verfügung. Die Kapselmembran blockiert den Energietransfer, nimmt daher einen Großteil der Reibungsenergie auf und setzt sie in elastische Deformation um. Bei gleich großen Rückstellkräften und gleichem Schergradienten ist der Grad der Deformation einer Mikrokapsel aus dem genannten Grund größer als der Grad der Deformation eines

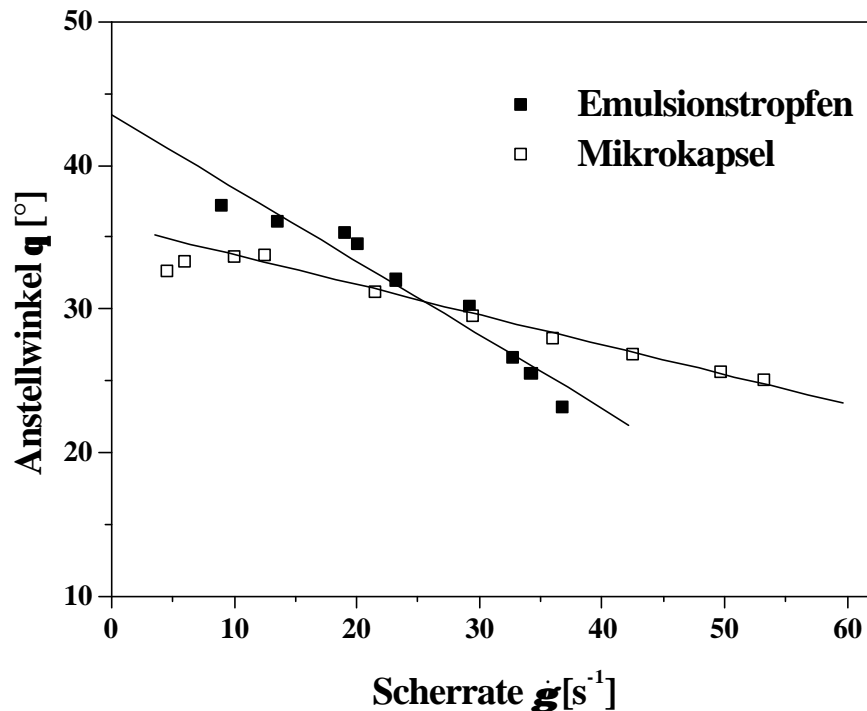


Emulsionstropfens [90]. Abb. 5-38 veranschaulicht dies durch eine Auftragung der Deformation gegen die Kapillarzahl.



**Abb. 5-38:** Vergleich des Deformationsverhaltens einer Polyamid A20 - Mikrokapsel und eines entsprechenden Emulsionstropfens in Abhängigkeit von der Kapillarzahl

Das Verhalten der Anstellwinkel bei zunehmender Scherrate ist in Abb. 5-39 dargestellt.



**Abb. 5-39:** Vergleich der scherinduzierten Orientierung einer Polyamid A20 - Mikrokapsel und eines entsprechenden Emulsionstropfens

Die Orientierung des Emulsionstropfens bei zunehmender Scherung verläuft qualitativ so, wie von *Rallison* [89] vorhergesagt: Bei sehr geringer Scherung richtet sich der elliptisch verformte Tropfen in einem 45°-Winkel bezüglich der ungestörten Strömungslinien aus, mit zunehmender Scherrate sinkt dieser Winkel gegen 0° ab. Im Gegensatz zum Emulsionstropfen ist die in Abb. 5-38 erkennbare Abnahme des Orientierungswinkels  $q$  der Mikrokapsel deutlich geringer ausgeprägt. Ursache hierfür ist der elastische Charakter der Membran (vgl. Kap. 3.3.1), der einer stärkeren Ausrichtung im Strömungsfeld entgegenwirkt. Desweiteren zeigt sich in Abbildung 5-39 besonders deutlich, daß die Orientierung der Mikrokapseln bei Scherraten von  $\dot{g} \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$  nicht – wie theoretisch postuliert – einem Winkel von 45 ° in Bezug auf die ungestörten Strömungslinien entspricht. Tatsächlich ist der Anstellwinkel bei  $\dot{g} = 0 \text{ s}^{-1}$  etwa 10° niedriger. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 erwähnt, ist

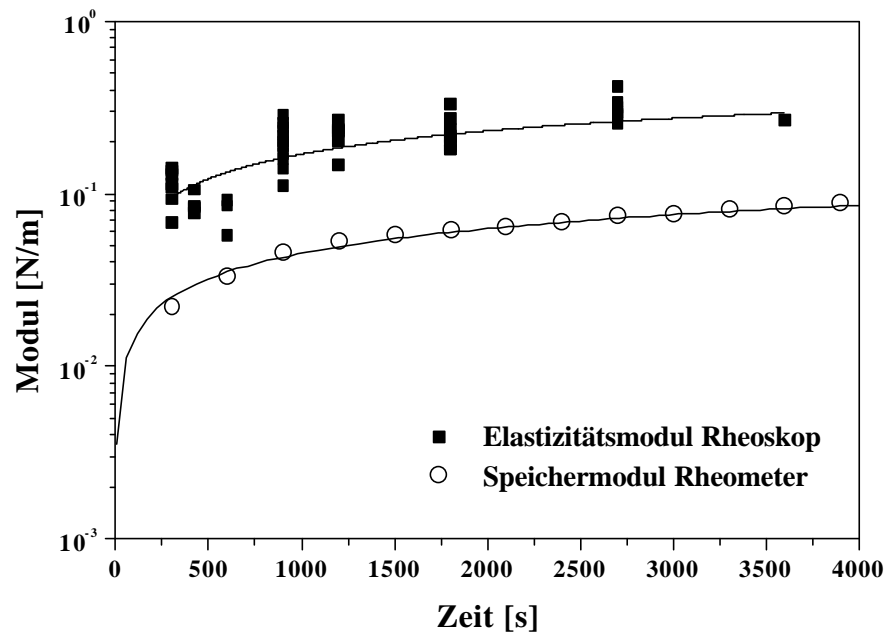
dieser Unterschied zum Verhalten des Emulsionstropfens bisher jedoch noch nicht aufgeklärt.

## **5.3 Gemeinsame Ergebnisse der Messungen an ebener Membran und Mikrokapsel**

### **5.3.1 Korrelation Strömungszelle – Rheometer**

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, die Untersuchungen an Mikrokapseln und an analogen ebenen Membranen zu korrelieren. Beide Meßmethoden unterscheiden sich grundlegend, da in der Strömungszelle Deformation durch Dehnung und Scherung erzeugt wird, während im Rheometer überwiegend reine Scherung induziert wird. Bisher wurde ein Zusammenhang nur theoretisch postuliert (vgl. Kap. 3.3.1), eine experimentelle Bestätigung steht jedoch noch aus.

Um das Polymerisationsverhalten zu vergleichen, wurde eine große Zahl Polyamid-Mikrokapseln mit Polymerisationszeiten von 7 – 60 Minuten analysiert und deren Elastizitätsmodul berechnet. Diese zeitabhängig ermittelten Moduln wurden daraufhin einem Oszillationszeittest an der entsprechenden ebenen Membran gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-40 zusammengefaßt.



**Abb. 5-40:** Vergleich der zeitabhängigen Entwicklung des Elastizitätsmoduls  $E_s$  und des Speichermoduls  $\mu'$ , Polyamid A

Es zeigt sich, daß die Elastizitätsmoduln  $E_s$  höher liegen als die Speichermoduln  $\mu'$ . Die Werte für  $E_s$  entsprechen dabei in der Größenordnung den Werten, die *K.S. Chang* [41] in einer analogen Strömungszelle für Mikrokapseln aus Sebacinsäuredichlorid und Diethylentriamin ermittelt hat. Er fand ohne Angabe der Polymerisationszeit Elastizitätsmoduln zwischen 0.26 und 1.57 N/m.

$E_s$  und  $\mu'$  zeigen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf, die Polymerisation scheint daher sowohl an gekrümmter, als auch an ebener Membran den selben kinetischen Gesetzmäßigkeiten zu folgen. Beide Kurven wurden in Anlehnung an *Enkelmann* [28] mit der Funktion

$$y = a \cdot \sqrt{1 - e^{-bx}} \quad (5.28)$$

angepaßt. Der Faktor zwischen den beiden angepaßten Kurven liegt bei etwa 3.7, er ist jedoch nicht sehr exakt, da nur eine mittlere Distanz der Kurven berücksichtigt wird und die Meßwerte von  $E_s$  stark streuen. Die Ursache der Streuung wurde bereits in Kap. 5.2.2

behandelt. Trotz allem ist es mit Hilfe dieses Faktors möglich, die in Kap. 3.3.1 dargelegten theoretischen Voraussagen zu bestätigen. Ihnen zufolge besteht zwischen dem auf der Basis des *Mooney-Rivlin* Materialgesetzes berechneten  $E_s^{MR}$  und dem mit dem *Hookeschen* Gesetz ermittelten  $\mathbf{m}_H$  der Zusammenhang

$$\mathbf{m}_H = \mathbf{m}_{MR} = \frac{E_s^{MR}}{3} \quad (5.29)$$

Dieser Zusammenhang gilt nur für kleine Deformationen und reine Scherung. In den durchgeführten Experimenten können die Speichermoduln  $\mu'$  mit den Schermoduln  $\mu$  gleichgesetzt werden. Der experimentell gefundene Faktor 3.7 zwischen Scher- und Elastizitätsmodul und der theoretisch vorausgesagte Faktor 3 stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Das Ergebnis steht zusätzlich im Einklang mit Resultaten von *Pieper et al.* [47] und *Rehage et al.* [91], die an Methacrylat-, beziehungsweise Polysiloxan-Systemen unter Verwendung eines Spinning-Drop-Tensiometers und eines Grenzflächenrheometers ein analoges Verhältnis zwischen  $E_s$  und  $\mu$  bestimmt haben.

Ergänzend ist es möglich zu überprüfen, ob bei Anwendung des *Hookeschen* oder des *Skalak* Materialgesetzes auf die Mikrokapseln eine bessere Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen erzielt wird. Diese beiden Materialgesetze haben gegenüber dem *Mooney-Rivlin* Ansatz den Vorteil, daß statt einem zwei Parameter zur Verfügung stehen. Für die Abhängigkeit der Deformation von der Kapillarzahl gilt entsprechend Kap. 3.3 jeweils

$$D = \frac{25}{4} \cdot \frac{\mathbf{h}\dot{\mathbf{g}}r}{E_s^{MR}} \quad \text{Mooney-Rivlin} \quad (5.30)$$

$$D = \frac{5(2 + \mathbf{n}_s)}{2} \cdot \frac{\mathbf{h}\dot{\mathbf{g}}r}{E_s^H} \quad \text{Hooke} \quad (5.31)$$

$$D = \frac{5}{4} \cdot \frac{\left(3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2\right)}{\left(\frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2}\right)} \cdot \frac{\mathbf{h}\dot{\mathbf{g}}r}{E_s^{SK}} \quad \text{Skalak} \quad (5.32)$$

Man erkennt, daß alle drei Gleichungen der Form  $D = Q \mathbf{h} \dot{\mathbf{g}} r$  entsprechen und sich somit nur im Faktor  $Q$  unterscheiden. Um ein anderes Materialgesetz auf die experimentellen Ergebnisse anzuwenden, setzt man die Faktoren von Gl. (5.31) und Gl. (5.32) mit dem der *Mooney-Rivlin*-Beziehung gleich [68].

### Anwenden von *Hooke*

Die Verwendung des *Hookeschen* Materialgesetzes ergibt

$$\frac{25}{4E_s^{MR}} = \frac{5(2+\mathbf{n}_s)}{2E_s^H} \quad (5.33)$$

$$E_s^{MR} = \frac{5E_s^H}{2(2+\mathbf{n}_s)} \quad (5.34)$$

Zwischen  $E_s^{MR}$  und  $\mu_H$  liegt ein Faktor von ca. 3.7 und da für  $\mu_H$  die Beziehung (3.24) gilt, kann man für  $\mathbf{n}_s$  einen Wert errechnen, der diesem Faktor entspricht.

$$\frac{E_s^{MR}}{\mu_H} \approx 3.7 = \frac{5E_s^H}{2(2+\mathbf{n}_s)} \cdot \frac{2(1+\mathbf{n}_s)}{E_s^H} \quad (5.35)$$

$$\mathbf{v}_s = 1.8 \quad (5.36)$$

Aufgrund des zweiten zur Verfügung stehenden Parameters kann der experimentell ermittelte Faktor zwar genau mit der Theorie angepaßt werden, die resultierende zweidimensionale *Poisson*-Zahl nimmt jedoch mit 1.8 einen nicht sinnvollen Wert an. Für Volumeninkompressible dreidimensionale Körper hat  $\mathbf{n}_s$  einen Wert von 0.5. Ein Maximalwert von  $\mathbf{n}_s = 1$  tritt bei zweidimensionalen Oberflächen-inkompressiblen Materialien auf. Die Beschreibung der Mikrokapsel mit dem *Hookeschen* Materialgesetz führt also nicht zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

### Anwenden von *Skalak*

Wendet man auf die experimentellen Ergebnisse das Materialgesetz von *Skalak* an, so resultiert

$$\frac{5}{4 E_s^{SK}} \cdot \frac{\left(3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2\right)}{\left(\frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2}\right)} = \frac{25}{4 E_s^{MR}} \quad (5.37)$$

$$E_s^{MR} = \frac{5 \left(\frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2}\right) E_s^{SK}}{\left(3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2\right)} \quad (5.38)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (3.32) läßt sich aus dem Verhältnis von Elastizitäts- und Schermodul ein Zahlenwert für  $A_s/E_s^{SK}$  ermitteln.

$$\frac{E_s^{MR}}{\mathbf{m}_H} \approx 3.7 = \frac{5 \left(\frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2}\right) E_s^{SK}}{\left(3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2\right)} \cdot \frac{4}{E_s^{SK}} \quad (5.39)$$

$$\frac{A_s}{E_s^{SK}} = -0.3 \quad (5.40)$$

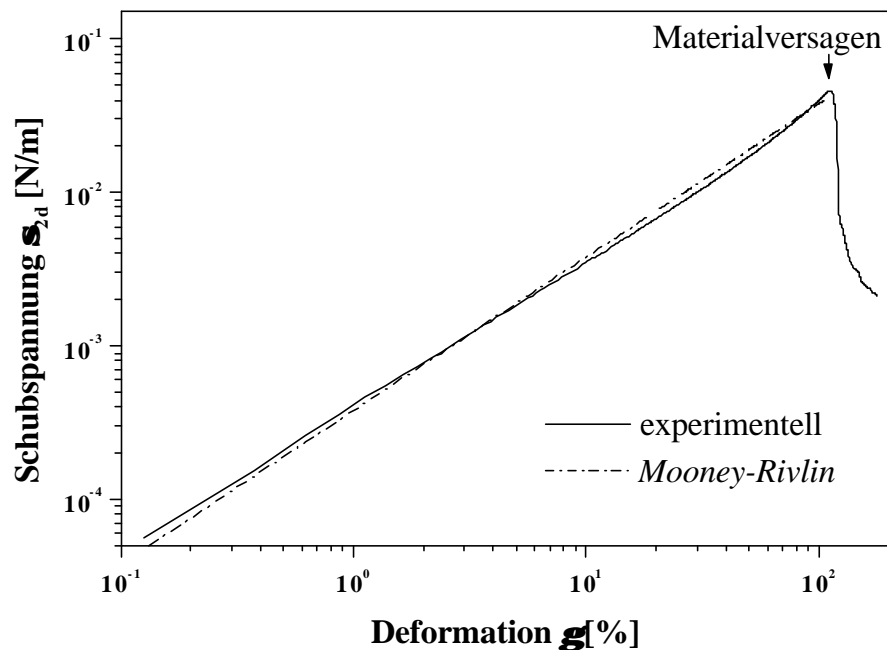
Auch bei Anwendung des *Skalak*-Materialgesetzes ist keine bessere theoretische Anpassung an die Meßergebnisse möglich. Der negative Wert ist physikalisch nicht sinnvoll, üblich sind Verhältnisse von  $A_s/E_s^{SK} \gg 1$  [49].

Daß das *Mooney-Rivlin* Gesetz tatsächlich als Modell zur Beschreibung des Materialverhaltens von Polyamid A eingesetzt werden kann, zeigt sich anhand der Resultate eines statischen Spanntests im Grenzflächenrheometer. Dieser Test liefert einen Zusammenhang zwischen den scherrheologischen Größen Schubspannung  $\mathbf{s}_{2d}$  und Deformation  $\mathbf{g}$ . Ein entsprechender Zusammenhang kann mit Hilfe des *Mooney-Rivlin* Gesetzes theoretisch modelliert werden. Zu diesem Zweck muß die allgemeine Form des Gesetzes auf den Fall reiner Scherung angewendet werden.

Nach Übertragung auf reine Scherung gilt gemäß *Vinogradov* [92]:

$$\mathbf{s} = 2(C_1 + C_2)\mathbf{g} \quad (5.41)$$

Die durch Gleichung (5.41) bestimmten Werte für Schubspannung und Deformation wurden für ein zweidimensionales Material simuliert und sind in Abb. 5-41 im Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten aufgetragen.



**Abb. 5-41:** Vergleich des experimentell ermittelten Zusammenhangs zwischen Schubspannung und Deformation (Spanntest, Polyamid A20) und des durch das *Mooney-Rivlin* Gesetz für reine Scherung gegebenen Zusammenhangs (Gl. (5.41))

Der experimentell bestimmte Kurvenverlauf ist nahezu linear, bis bei etwa 100 % Deformation das Materialversagen eintritt. Viele unterschiedliche Materialgesetze liefern im Bereich kleiner Deformationen einen linearen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Deformation und könnten unter diesem Aspekt prinzipiell zur Beschreibung von Polyamid A eingesetzt werden. Im Bereich von Deformationen  $< 100\%$  stimmen experimenteller und theoretisch postulierter Verlauf im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein, so daß auch eine Anwendbarkeit des *Mooney-Rivlin* Gesetzes auf Polyamid A bestätigt werden kann. Obwohl nach dieser Betrachtungsweise ein *Mooney-Rivlin*-Materialgesetz



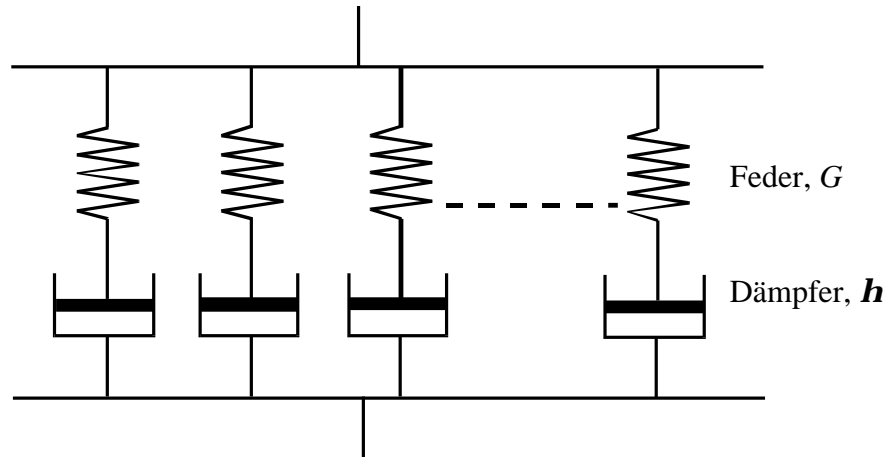
geeignet wirkt, muß eine Einschränkung berücksichtigt werden. Das Gesetz basiert auf der Annahme eines Volumen-inkompressiblen Materials, diese Anforderung erscheint jedoch nicht sehr realistisch, besonders da sie von keinem der bisher von *Pieper et al.* [47] und *Rehage et al.* [91] untersuchten Polymersysteme erfüllt wurde.

Die Messungen sowohl im Grenzflächenrheometer (Kap. 5.1), als auch in der Strömungszelle (Kap. 5.2) führten zu einer analogen Charakterisierung der mechanischen Membraneigenschaften. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß sich das synthetisierte Polyamid A elastisch verhält und geringere viskose Eigenschaften aufweist. Im Hinblick auf die Stabilität des Materials ergänzen sich die Methoden zudem ideal: im Rheoskop kann aufgrund apparativer Einschränkungen kein Kapselbruch induziert werden, die Grenze der Materialbelastbarkeit ist jedoch durch einen Amplitudentests zugänglich. Diese Information ist zur vollständigen Beschreibung des mechanischen Verhaltens einer Mikrokapsel hilfreich, obwohl eine direkte Korrelation der Deformation  $g$  mit der Deformation  $D$  nicht ohne weiteres möglich ist [68].  $g$  gibt eine lokale Verformung an, während  $D$  ein Ausdruck der globalen Deformation ist.

### 5.3.2 Relaxationszeiten

#### 5.3.2.1 Theoretischer Hintergrund [58,93,94,95,96]

Die Relaxation eines unter Spannung stehenden dreidimensionalen viskoelastischen Materials ist intensiv theoretisch studiert worden. Sie erfolgt nicht mit einer diskreten charakteristischen Zeit, sondern läßt sich am besten mit einem Relaxationszeitspektrum  $H(t)$  beschreiben. Man kann das Material als eine Parallelschaltung unendlich vieler *Maxwell*-Elemente charakterisieren, bei der jedes einzelne Element einen Beitrag zur Steifigkeit leistet. Ein einziges *Maxwell*-Element besteht aus einer Serienschaltung von einem Dämpfer (viskose Eigenschaften,  $h$ ) und einer Feder (elastische Eigenschaften,  $G$ ).



**Abb. 5-42:** Verallgemeinertes *Maxwell*-Modell: Parallelschaltung mehrerer einzelner *Maxwell*-Elemente, die jeweils über die Beziehung  $\mathbf{t} = \mathbf{h}/G$  zum Relaxationszeitspektrum beitragen.

Da sich in einer Parallelschaltung die Spannungen addieren, werden die viskoelastischen Funktionen folgendermaßen ausgedrückt:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/t_i} \quad (5.42)$$

Jeder Beitrag ist mit einer bestimmten Relaxationszeit  $\mathbf{t}$  verbunden, so daß ein kontinuierliches Relaxationszeitspektrum entsteht. Es kann definiert werden als  $H d \ln \mathbf{t}$ . Die Relaxationsfunktion  $G(t)$  (Gl. (5.42)) lautet unter dieser Bedingung

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H e^{-t/t} d \ln \mathbf{t} \quad (5.43)$$

$G_e$  ist hierbei eine Konstante, die diskrete Beiträge zum Spektrum beinhaltet.

Um  $H$  aus den experimentell ermittelten viskoelastischen Funktionen zu berechnen, stehen beispielsweise folgende Funktionen zur Verfügung:

$$H(\mathbf{t} = 1/\mathbf{w}) = \pm \frac{2}{\mathbf{p}} \lim_{\mathbf{e} \rightarrow 0} \text{Im } G'(\mathbf{e} \pm i\mathbf{w}) = \pm \frac{2}{\mathbf{p}} \text{Im } G'(\mathbf{w} e^{\pm i\mathbf{p}/2}) \quad (5.44)$$

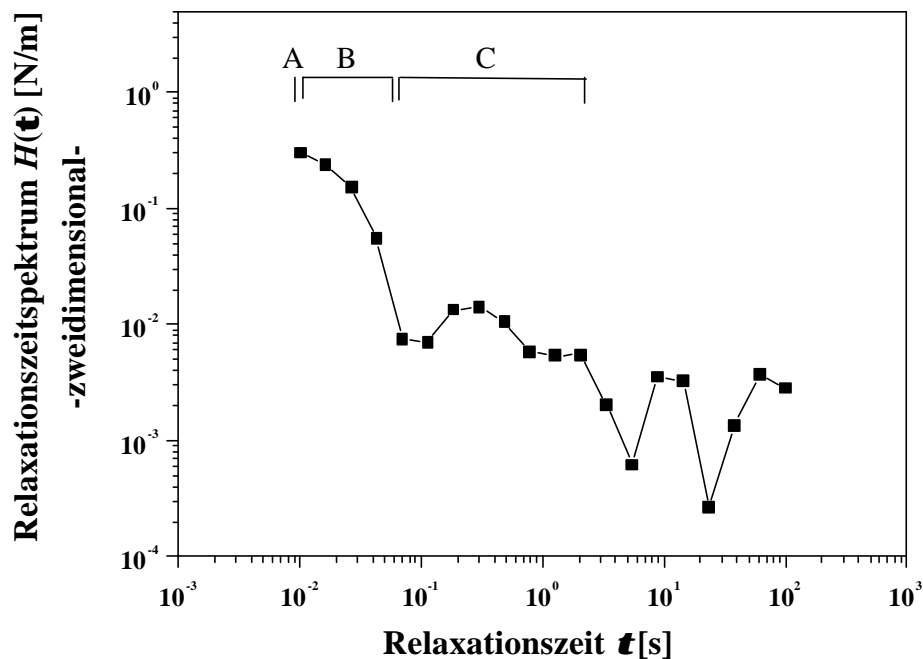
$$H(\mathbf{t} = 1/\mathbf{w}) = \pm \frac{2}{\mathbf{p}} \lim_{\mathbf{e} \rightarrow 0} \text{Re } G''(\mathbf{e} \pm i\mathbf{w}) = \pm \frac{2}{\mathbf{p}} \text{Re } G''(\mathbf{w} e^{\pm i\mathbf{p}/2}) \quad (5.45)$$

Viele Software-Pakete moderner Rheometer beinhalten heutzutage Routinen zur Berechnung von Relaxationszeitspektren aus Meßdaten. Sie beruhen auf komplizierten Rechenalgorithmen, wie sie zum Beispiel von *Baumgärtel* und *Winter* [97] aufgestellt wurden.

### 5.3.2.2 Relaxationsuntersuchungen an der ebenen Membran

Analog zum dreidimensionalen Fall kann auch die Relaxation eines zweidimensionalen Materials untersucht werden. Die Umrechnung der mit Hilfe des Grenzflächenrheometers ermittelten zweidimensionalen viskoelastischen Funktionen  $\mu'$  und  $\mu''$  in ein Relaxationszeitspektrum erfolgt durch Software-gesteuerte Umrechnung eines Frequenztests (Rhios 4.4.4). Ein Beispiel für ein resultierendes Relaxationsspektrum ist in Abbildung 5-43 gegeben. Den zugrunde liegenden Frequenztest zeigt Abbildung 5-44.

Die Ergebnisse des Relaxationszeitspektrums müssen aufgrund eventueller Matrixeinflüsse auf  $\mu''$  bei sehr hohen Frequenzen mit einer gewissen Zurückhaltung bewertet werden (vgl. Kap. 5.1.2).

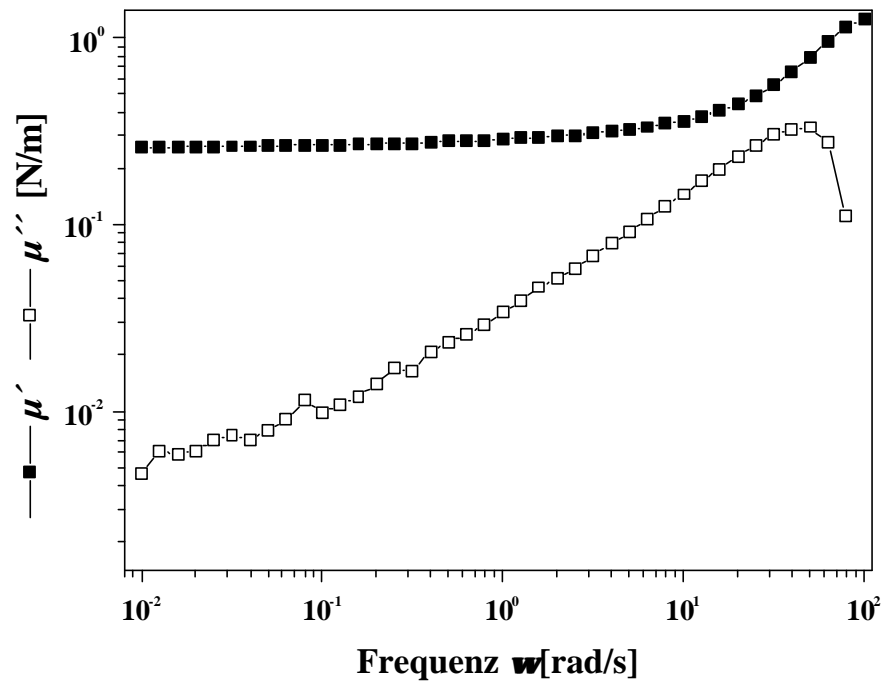


**Abb. 5-43:** zweidimensionales Relaxationszeitspektrum für eine ebene Polyamid A - Membran, berechnet aus Oszillationsfrequenztest,  $g = 0.2 \%$ , Polymerisationszeit  $t > 20$  h.

A, B, C: charakteristische Zonen der viskoelastischen Zeitskala

Man erkennt eine breite Verteilung in der Häufigkeit der Relaxationszeiten. Auffällig ist eine maximale Häufigkeit für Relaxationszeiten im Bereich von  $1 \cdot 10^{-2}$  s (A) und ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Maximum bei ca.  $3 \cdot 10^{-1}$  s. Der erkennbare Verlauf stimmt gut mit den in der Literatur [93] beschriebenen charakteristischen Zonen der viskoelastischen Zeitskala überein. Im folgenden sind die charakteristischen Zonen aufgelistet, wobei Übereinstimmungen mit dem experimentell ermittelten Relaxationszeitspektrum (Abb. 5-43) durch Häkchen gekennzeichnet sind.

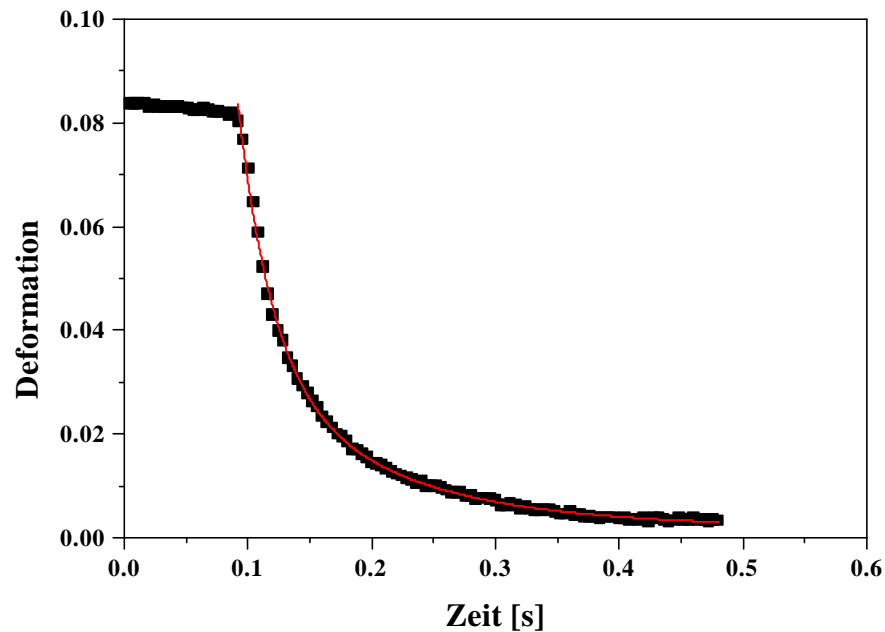
- Glaszone links vom Hauptmaximum
- ✓ Hauptmaximum (A)
- ✓ Übergangszone, in der  $H$  stark abfällt (B)
- ✓ Zone rechts der Übergangszone, in der  $H$  relativ flach verläuft oder ein Minimum passiert (C)
- Endzone, in der sich  $H$  Null nähert



**Abb. 5-44:** Oszillationsfrequenztest einer ebenen Polyamid A - Membran  
 $g = 0.2 \%$ , Polymerisationszeit  $t > 20$  h

### 5.3.2.3 Relaxation einer deformierten Mikrokapsel

Auch in der Strömungszelle ist ein Verfolgen von Relaxationsprozessen möglich. Zu diesem Zweck wird eine Mikrokapsel bei konstanter Scherrate deformiert und zu einem bestimmten Zeitpunkt wird die Scherung abrupt beendet. Die Relaxation der Kapsel wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von  $250 \text{ s}^{-1}$  dokumentiert und ausgewertet. Abb. 5-45 stellt den typischen Relaxationsverlauf dar.



**Abb. 5-45:** Relaxation einer deformierten Mikrokapsel, Radius im Ruhezustand  $r = 269 \mu\text{m}$

Die Relaxationsversuche zeigen deutlich, daß die Mikrokapseln nach Entspannung wieder einen nahezu ideal sphärischen Ruhezustand annehmen. Im Bereich der untersuchten Deformationen können bleibende plastische Verformungen, wie sie von *K.S. Chang* [41] beobachtet wurden, daher ausgeschlossen werden.

Die Entspannung der deformierten Mikrokapsel läßt sich in erster Näherung mit einem exponentiellen Abfall zweiter Ordnung anpassen.

$$y = y_0 + a_1 e^{-x/\tau_1} + a_2 e^{-x/\tau_2} \quad (5.46)$$

Tabelle 5-3 zeigt experimentell ermittelte Relaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  für verschieden Mikrokapseln.

**Tab. 5-3:** Charakteristische Zeiten verschiedener Relaxationsexperimente an Mikrokapseln

Experiment	Radius [ $\mu\text{m}$ ]	Deformation $D$	$\tau_1$ [s]	$\tau_2$ [s]
1	275	0.17	0.03	0.24
2	275	0.07	0.03	0.30
3	269	0.11	0.04	0.18
4	269	0.08	0.03	0.11
5	150	0.09	0.02	0.09
6	150	0.09	0.03	0.13
7	150	0.05	0.02	0.09
8	150	0.02	0.04	0.10

Bei gleichem Radius ist keine Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Höhe der Deformation erkennbar. Die Relaxationszeit  $\tau_2$  jedoch scheint abhängig vom Radius zu sein: sie ist bei kleineren Mikrokapseln niedriger als bei größeren. Die Relaxationszeit  $\tau_1$  liegt jeweils im Bereich von  $3 \cdot 10^{-2}$  s,  $\tau_2$  schwankt zwischen  $1 \cdot 10^{-1}$  s -  $3 \cdot 10^{-1}$  s. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den mit Hilfe des Rheometers bestimmten Relaxationszeiten größter Häufigkeit überein, die mit ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  s und ca.  $3 \cdot 10^{-1}$  s angegeben wurden.

Obwohl prinzipiell ein kontinuierliches Relaxationszeitspektrum zu erwarten wäre, behandeln die im Bereich kleiner Deformationen gültigen theoretischen Arbeiten zur Kapselrelaxation nur zwei charakteristische Zeiten. Nach *Barthès-Biesel* und *Sgaier* [67] ist die dynamische Antwort einer Mikrokapsel mit viskoelastischer Membran auf das Entfernen äußerer Kräfte durch zwei Relaxationszeiten  $\mathbf{b}$  und  $3\mathbf{b}$  bestimmt.  $\mathbf{b}$  bezeichnet hierbei die *Deborah-Zahl*. Das Auftreten zweier Relaxationszeiten wird mit den zwei unabhängigen Arten der Deformation reine Scherung und Dehnung begründet. Die experimentellen Ergebnisse, die zwischen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  einen Faktor von etwa einer Dekade manifestieren, können mit diesen theoretischen Forderungen eine Faktors 3 nicht in Einklang gebracht werden.

Betrachtet man jedoch nur elastische Eigenschaften [66], so erhält man für ein *Mooney-Rivlin*-Material die Relaxationszeiten

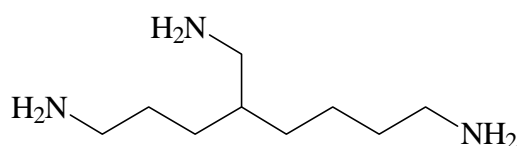
$$\mathbf{t}_i = \frac{3(19\mathbf{I} + 16)(2\mathbf{I} + 3)\mathbf{e}}{5(19\mathbf{I} + 24) + (-)^i \Delta_{\mathbf{t}}}, \quad i = 1, 2 \quad (5.47)$$

$\mathbf{I}$  ist das Viskositätsverhältnis und  $\mathbf{D}_{\mathbf{t}}$  eine komplexe Größe, die von  $\mathbf{I}$  abhängt. Auf der Basis dieser Definition und der Arbeiten von *Brunn* [98,99] formulierte *Pozrikidis* [100] zwei Relaxationszeiten  $\mathbf{t} = 12.1\mathbf{h}/E\mathbf{d}$  und  $\mathbf{t} = 1.36\mathbf{h}/E\mathbf{d}$ . Das Produkt aus dem Bulk-Elastizitätsmodul  $E$  und der Dicke der Membran  $d$  drückt hier den zweidimensionalen Elastizitätsmodul  $E_s$  aus. Beide Zeiten unterscheiden sich um einen Faktor von ungefähr 10, der auch von *Brunn* etabliert wurde. Dieser theoretische Ansatz läßt sich somit in Bezug auf das Verhältnis der Relaxationszeiten zueinander auf die experimentellen Resultate anwenden, die als Faktor eine Zehnerpotenz ergaben. Es ist im übrigen verständlich, daß eine größere Übereinstimmung der Ergebnisse mit einem rein elastischen Modell als mit einem viskoelastischen vorliegt, da die Dominanz der elastischen Eigenschaften des untersuchten Materials im betrachteten Zeitfenster bereits gezeigt wurde.



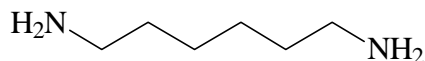
### 5.3.3 Vergleich einer chemisch vernetzten mit einer physikalisch vernetzten Polyamid-Mikrokapsel

Im folgenden werden die mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten chemisch vernetzten Mikrokapseln qualitativ mit den Eigenschaften einer physikalisch vernetzten Mikrokapsel verglichen. Die zuerst genannten Kapseln wurden durch Grenzflächenpolykondensation eines Triamins mit einem Säuredichlorid synthetisiert (Polyamid A).



4-Aminomethyl-1,8-diaminooctan

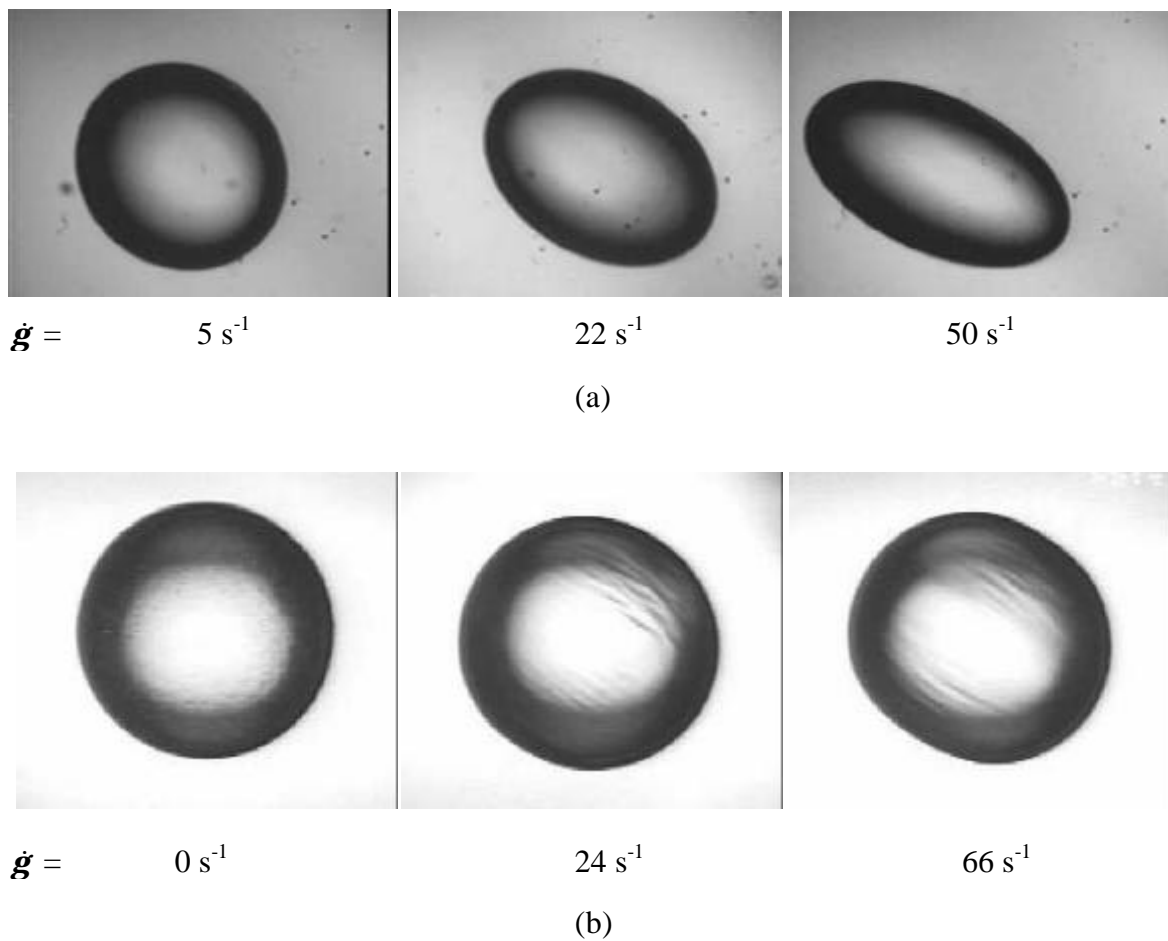
Zur Darstellung der physikalisch vernetzten Mikrokapsel, deren Membran Nylon-6.10 entspricht (Polyamid B), wurde das gleiche Säuredichlorid, jedoch statt des Triamins ein Diamin eingesetzt:



1,6-Diaminohexan

Das Diamin/Dichlorid-System kann im Verlauf der Polymerisation nur in Ausnahmefällen chemische Vernetzungspunkte ausbilden (Imidbildung) und polymerisiert nahezu ausschließlich zu langen Ketten. Dennoch entsteht ein Netzwerk, welches auf physikalischen Kräften beruht. Als Vernetzungsstellen wirken neben temporären Verschlaufungen [59], die nur eine untergeordnete Rolle spielen, hauptsächlich permanente Kristallbereiche. Sie bilden sich, da aufgrund der sehr regulären Struktur der Kettenmoleküle in bestimmten Domänen eine gute Ausrichtung und ein hoher Grad an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{C=O}$  und  $\text{NH}$ -Gruppen zweier benachbarter Ketten möglich ist [101,102].

Das Verhalten der verschiedenen Polyamid-Mikrokapseln wurde im linearen Scherfeld untersucht und in Abb. 5-46 gegenübergestellt.

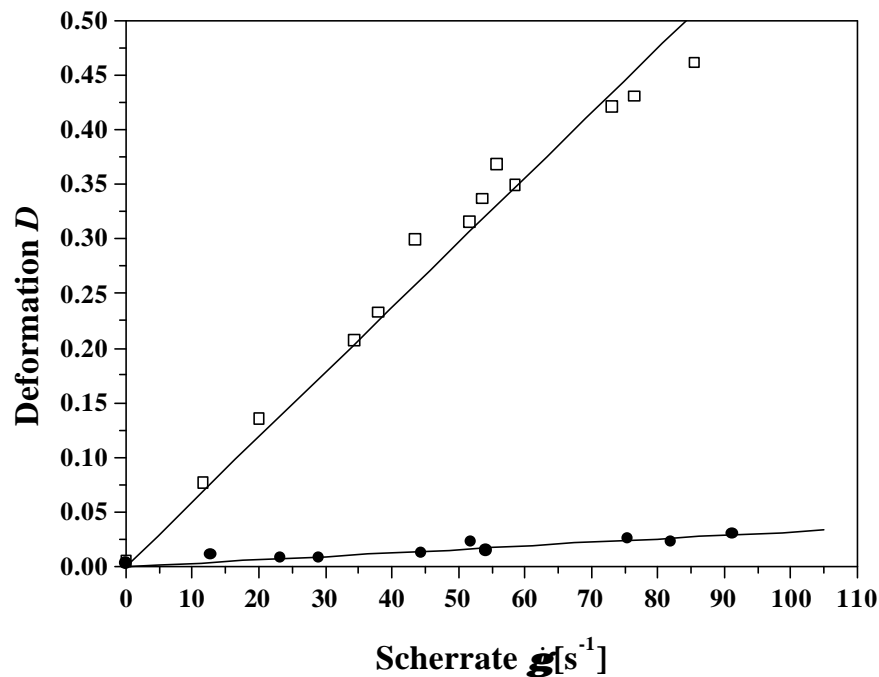


**Abb. 5-46:** Deformation unterschiedlicher Polyamid-Mikrokapseln im linearen Scherfeld:

(a) Polyamid A, chemisch vernetzt,  $r = 222 \mu\text{m}$ ,  $t = 20 \text{ min}$

(b) Polyamid B, physikalisch vernetzt,  $r = 305 \mu\text{m}$ ,  $t = 5 \text{ min}$

Abb. 5-47 zeigt die Abhängigkeit der Deformation von der Scherrate für chemisch und physikalisch vernetzte Mikrokapseln. Die Amin- und Dichloridkonzentrationen sind gleich gewählt, die Kapseln unterscheiden sich jedoch in der Polymerisationszeit  $t$  und im Radius  $r$ .



**Abb. 5-47:** Scherinduzierte Deformation verschiedener Polyamidmikrokapseln:

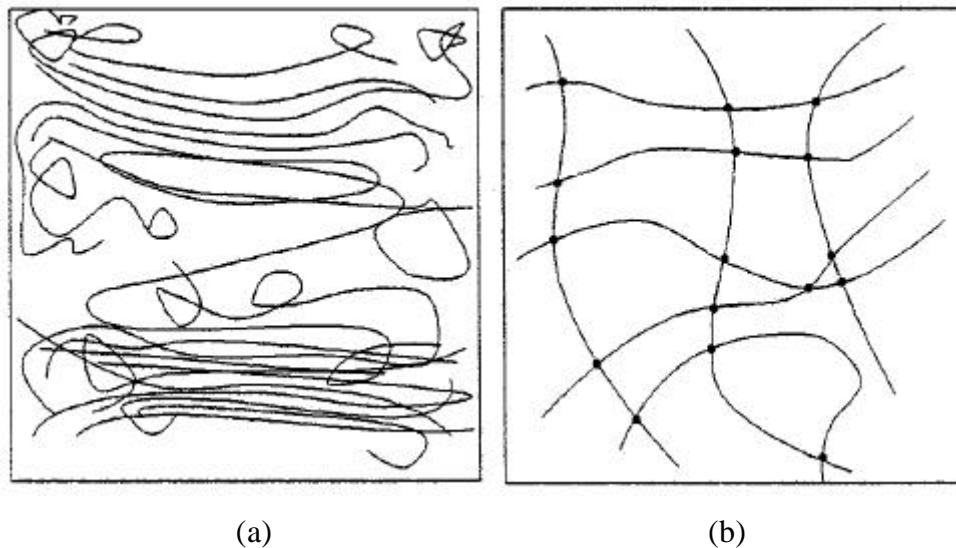
- - physikalisch vernetzte Mikrokapsel,  $t = 2$  min,  $r = 238 \mu\text{m}$
- - chemisch vernetzte Mikrokapsel,  $t = 7$  min,  $r = 201 \mu\text{m}$

Es zeigt sich, daß die chemisch vernetzte Mikrokapsel deutlich leichter zu deformieren ist, als die physikalisch vernetzte Mikrokapsel, die auch bei hohen Scherraten nur geringfügig verformt wird. Besonders bemerkenswert ist, daß die chemisch vernetzte Kapsel einen geringeren Radius hat und länger polymerisiert wurde. Diese beiden Faktoren verringern die Deformierbarkeit im Vergleich zu einer gleich großen und gleich lang polymerisierten Kapsel nach der Gleichung

$$D = \frac{25}{4} \frac{h \dot{g} r}{E_s} \quad (5.48)$$

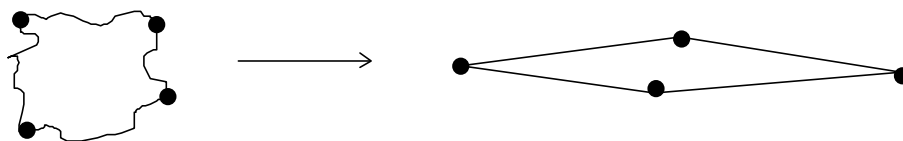
Hierbei beeinflußt die Polymerisationszeit den Modul  $E_s$ , da er zumindest in der Anfangsphase der Reaktion mit zunehmender Dauer der Polymerisation ansteigt.

Daß die chemisch vernetzten Mikrokapseln dennoch leichter zu deformieren sind, ist anhand der unterschiedlichen Membranstrukturen erklärbar. Diese Strukturen sind anschaulich in Abb. 5-48 dargestellt.



**Abb. 5-48:** Struktur eines physikalisch vernetzten teilkristallinen (a) und eines chemisch vernetzten (b) Polymers nach *Mezger* [63]

Die Deformation eines chemisch vernetzten Membransegmentes kann man sich auf die in Abb. 5-49 gezeigte Weise vorstellen. Im Ruhezustand liegt ein weitmaschiges Netzwerk mit zufällig geknäuelten Ketten vor. Wird die Membran gespannt, so tritt eine Deformation auf, da sich die geknäuelten Molekülketten ausrichten und strecken können.

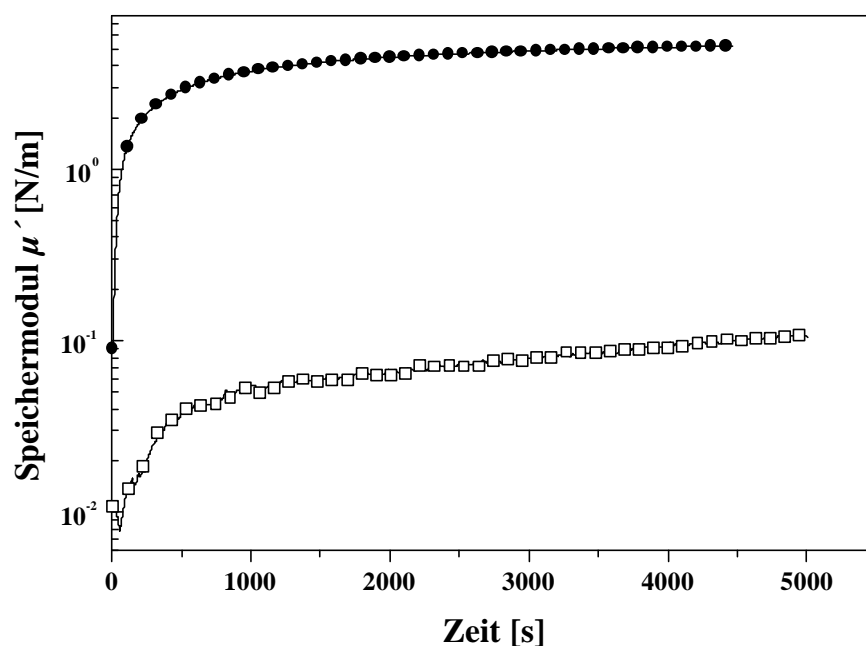


**Abb. 5-49:** Eine Masche eines chemischen Netzwerkes im Ruhezustand und unter Scherung

Das physikalisch vernetzte Mikrokapselwandmaterial ist sehr starr und schwer zu deformieren, da es aufgrund der Molekülgeometrie wie oben erwähnt kristalline Bereiche hat, in

denen die Moleküle bereits gestreckt vorliegen. Eine weitere Streckung ist in diesem Fall nicht mehr möglich.

Der charakteristische Unterschied zwischen physikalisch und chemisch vernetzten Polyamid-Mikrokapseln, der in der Strömungszelle untersucht wurde, kann in gleicher Weise durch Messungen an der ebenen Membran bestätigt werden. Messungen mit Hilfe des Grenzflächenrheometers wiesen im Oszillationszeittest eine Differenz der die Elastizität repräsentierenden Speichermoduln von nahezu zwei Dekaden auf (siehe Abb. 5-50).



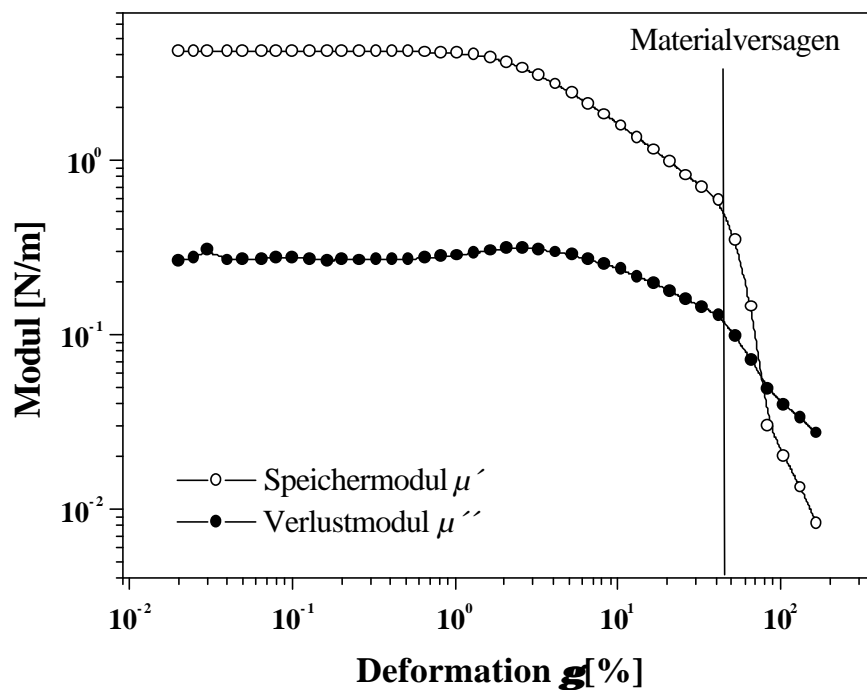
**Abb. 5-50:** Oszillationsszeittests von verschiedenen Polyamidmembranen: Entwicklung des Speichermoduls mit zunehmender Polymerisationszeit ( $g = 0.2\%$ ;  $w = 2$  rad/s)

- - physikalisch vernetztes Material, Polyamid B
- - chemisch vernetztes Material, Polyamid A

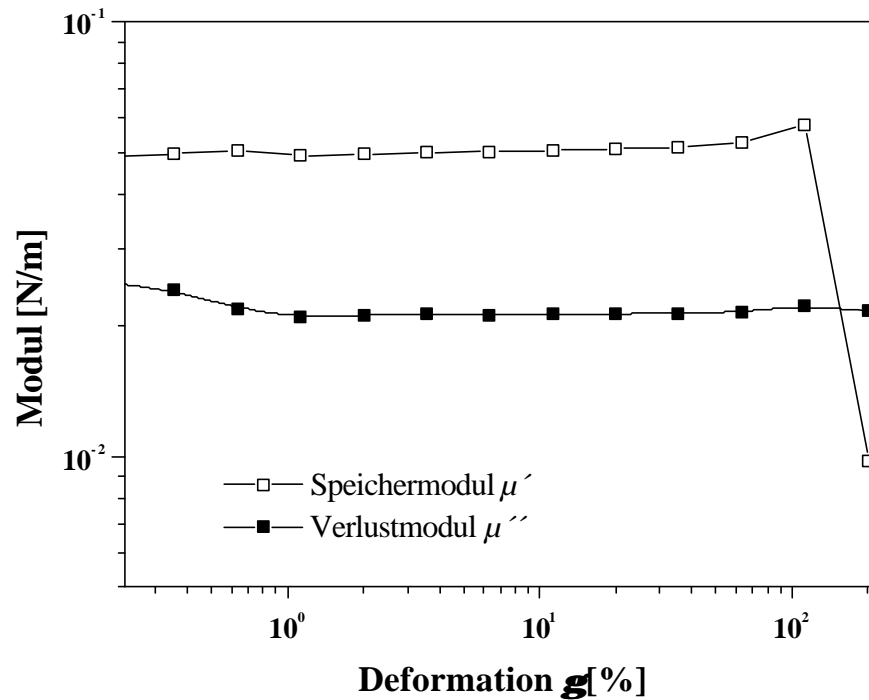
Die eingesetzten Konzentrationen entsprechen den zur Synthese der Mikrokapseln verwendeten. Im Oszillationszeittest spiegelt sich die geringere Deformierbarkeit des physi-

kalisch vernetzten Materials in dem vergleichsweise hohen Speichermodul wieder. Dieser Speichermodul drückt die im Fall einer Deformation zu überwindende Rückstellkraft des Materials aus.

Das Grenzflächenrheometer bietet zusätzlich Informationen, die mit dem Rheoskop, dessen Meßbereich begrenzt ist, nicht zugänglich sind. So besteht die Möglichkeit, die Stabilität chemisch und physikalisch vernetzter Materialien bei großer Beanspruchung zu beurteilen. Ein Vergleich der Oszillationsamplitudentests der jeweils 20 Minuten polymerisierten Polyamid A20 - und Polyamid B20 – Membranen (Abb. 5-51 und 5-52) zeigt deutliche Unterschiede für die beiden betrachteten Systeme.



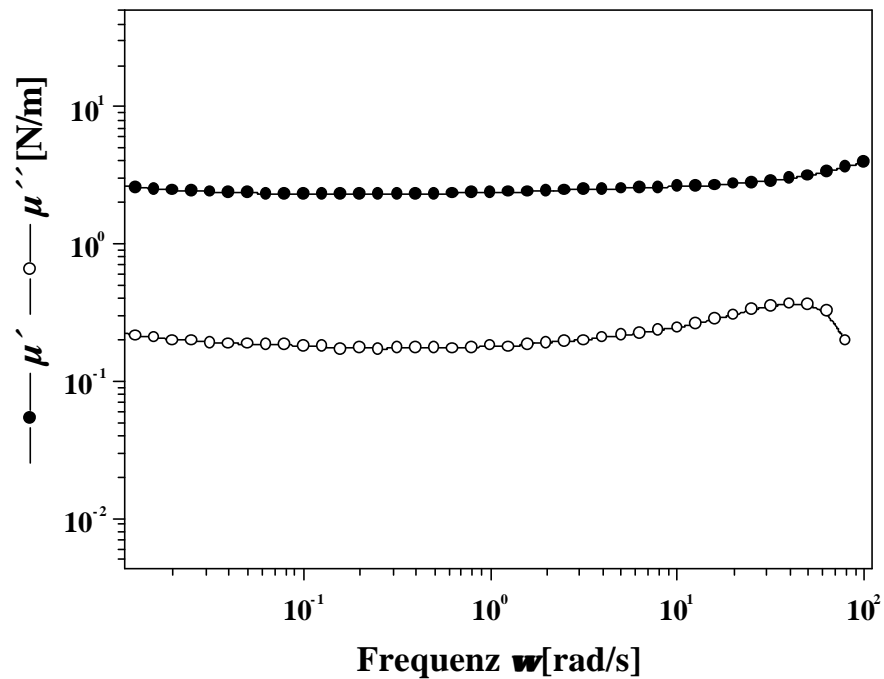
**Abb. 5-51:** Abhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls des physikalisch vernetzten Polyamids B20 von der Höhe der Deformation  
(Amplitudentest,  $\omega = 2$  rad/s)



**Abb. 5-52:** Abhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls des chemisch vernetzten Polyamids A20 von der Höhe der Deformation  
(Amplitudentest,  $\omega = 2$  rad/s)

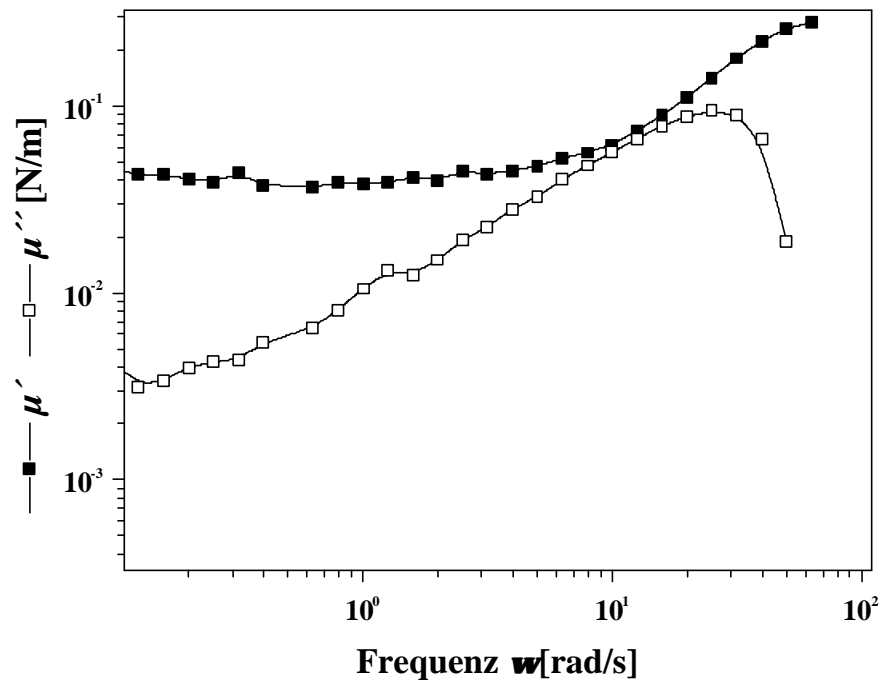
Während der Speichermodul des chemisch vernetzten Systems bei Erhöhung der Deformation konstant bleibt, bis das Material bei einem Schwellenwert der Deformation von etwa 100 % reißt (vgl. Abb. 5-52), treten bei der Deformation des physikalisch vernetzten Systems bereits bei ungefähr 1 % nichtlineare Effekte auf: der Speichermodul nimmt ohne visuell erkennbare Zerstörung des Materials ab (vgl. Abb. 5-51). Die Abnahme erwies sich bei der nachfolgenden Überprüfung als reversibel bis ca. 2 - 5 %. Danach trat eine irreversible Materialveränderung ein. Zur Überprüfung der Reversibilität wurde eine Serie von Amplitudentests durchgeführt, in denen man sukzessive die maximale Deformation von 0.02 % auf 200 % steigert, und die Kurvenverläufe vergleicht. Das Materialversagen tritt schließlich bei ca. 50 % Deformation ein.

Mit dem Grenzflächenrheometer sind über Oszillationsfrequenztests auch Rückschlüsse auf die molekulare Struktur von Meßproben möglich. Unter Verwendung der in Abb. 5-53 und 5-54 dargestellten Ergebnisse können somit die bereits postulierten Polyamidstrukturen bestätigt werden.



**Abb. 5-53:** Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul  $\mu'$  und  $\mu''$  für das physikalisch vernetzte Polyamid B20 (Frequenztest,  $g=0.2\%$ )





**Abb. 5-54:** Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul  $\mu'$  und  $\mu''$  für das chemisch vernetzte Polyamid A20 (Frequenztest,  $g=0.2\%$ )

Wie aus den Abbildungen 5-53 und 5-54 ersichtlich ist, beruhen weder das physikalisch vernetzte, noch das chemisch vernetzte Polyamid auf hauptsächlich temporären Netzwerkstrukturen: die  $\mu'$ -Werte erreichen bei kleinen Frequenzen nicht den Nullwert [63]. Abbildung 5-53 zeigt, daß sich Polyamid B wie eine voll durchvernetzte Substanz verhält und sowohl Speicher- wie Verlustmodul im gesamten Meßbereich Plateauwerte annehmen. Der Speichermodul  $\mu'$  von Polyamid B hat einen frequenzunabhängigen konstanten Wert, wobei die Höhe des Moduls deutlich auf die bereits beobachtete mangelnde Deformierbarkeit des Material hinweist. Die mangelnde Deformierbarkeit legt die Vermutung nahe, daß sich das Material im Gegensatz zum kautschuk-elastischen chemisch vernetzten Polyamid im Glaszustand befindet [46]. Gegen diese Vermutung spricht jedoch die während eines Amplitudentests beobachtbare Faltenbildung des Polymerfilms (siehe Kap. 5.3.4). Die erkennbare Flexibilität widerspricht der für den Glaszustand charakteristischen Materialhärte und –spröde [58]. Der Verlauf der Moduln des chemisch vernetzten Polyamids (Abb. 5-54) ist besonders im Bereich hoher Frequenzen anders als für Polyamid B. Für das chemisch ver-

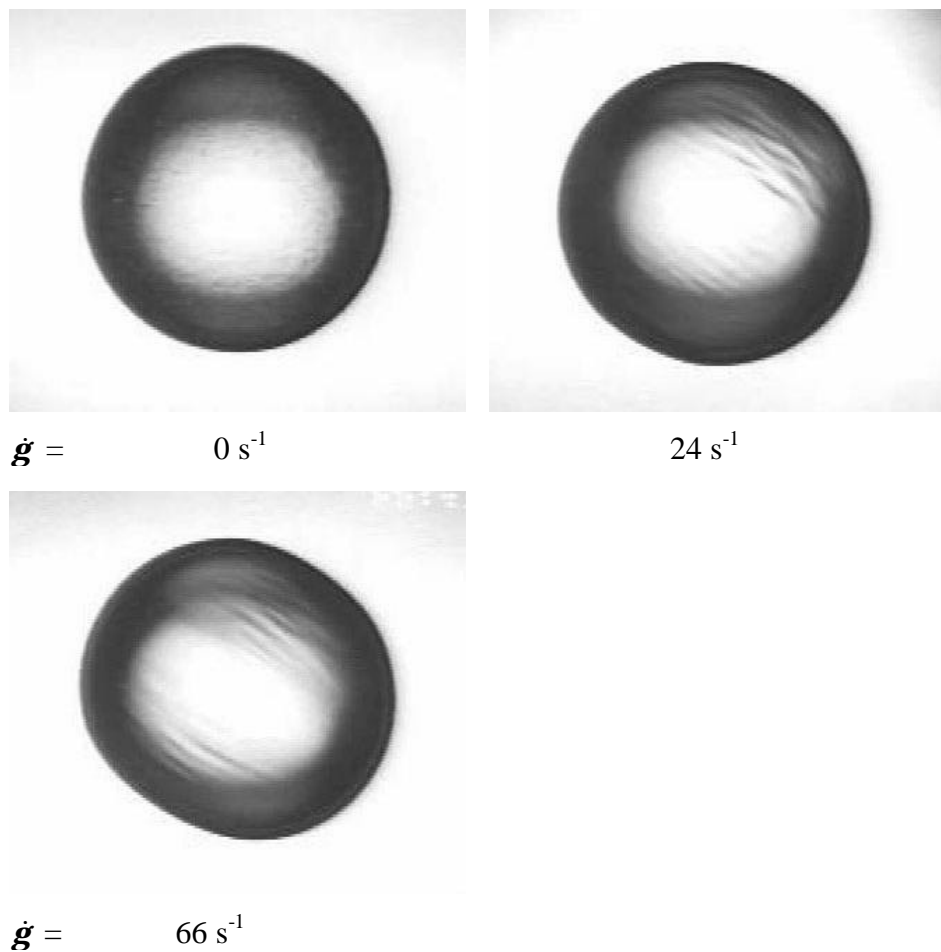
netzte Polyamid A nimmt  $\mu'$  im Bereich hoher Frequenzen in Richtung niedriger Frequenzen leicht ab, bevor er bei niedrigen Frequenzen einen Plateauwert erreicht. Der für diesen Verlauf mitverantwortliche Matrixeinfluß wurde bereits in Kap. 5.1.2 diskutiert.

Die Kristallinität von Diamin-Systemen und der amorphe Charakter der Triamin-Systeme wurde vom *Mathiowitz* [35] an getrockneten Proben mit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie bereits gezeigt. Versuche, diese Strukturen an unbehandelten Filmen mit der Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie zu bestätigen, scheiterten. Auch bei Verwendung der maximal möglichen Substanzmenge konnten für das physikalisch vernetzte Polyamid keine reproduzierbaren, eindeutig kristallinen Signale gefunden werden. Ursache hierfür ist, daß die klar geordneten kristallinen Bereiche mit senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Polymerketten [28,78] nur in der Primärschicht (vgl. Kap. 3.1) der Membran vorherrschen. In der Sekundärschicht hingegen liegen die Polymerketten in größerer Unordnung vor [78]. Somit reichen die verteilten kristallinen Cluster in einem Film nicht aus, um die Nachweisgrenze der Diffraktometrie zu überschreiten. Als weitere Methode zur Untersuchung des strukturellen Unterschieds zwischen den auf Diamin und Triamin basierenden Polyamiden wurde die DSC eingesetzt. Mit dieser Methode ist die Übergangstemperatur  $T_g$  zugänglich.  $T_g$  ist ein Maß für die Flexibilität der Polymerketten, die wiederum von der Zusammensetzung des Polymers, dem Vernetzungsgrad, dem Grad an Wasserstoffbrückenbindungen und vom Vorliegen von Kristalliten bestimmt wird [32,103,104,105]. Leider wurde ein meßbares endothermes Signal im vollständig getrockneten Zustand nur für das chemisch vernetzte Polyamid gefunden, nicht aber für das aus Diamin synthetisierte Nylon-6.10. Der in mehreren Messungen ermittelte Wert von 62°C liegt im Bereich der für aliphatische Polyamide bestimmten  $T_g$ 's (Nylon-6.10: 40°C [102]). Das als kristalliner eingeschätzte Nylon-6.10 zeigt in dieser Region kein Signal, wahrscheinlich liegt die tatsächliche  $T_g$  oberhalb des eingeschränkten Meßbereichs. Im unbehandelten nassen Zustand können die Polyamidfilme mit der eingesetzten Methode grundsätzlich nicht untersucht werden, da der Wassergehalt aufgrund seiner plastifizierenden Wirkung  $T_g$  stark beeinflußt [41,104] und die Temperatur unterhalb des Meßbereichs senkt. So nimmt beispielsweise für Nylon-6 die  $T_g$  um 50 – 100°C ab, wenn die relative Feuchtigkeit der Umgebung von 0 auf 100 % gesteigert wird [102].

Es deutete sich an, daß die durchgeführten rheologischen Messungen besser geeignet sind, strukturelle Unterschiede von polymerem Wandmaterial an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche qualitativ zu untersuchen, als die gängigen Methoden Weitwinkel-XRD und DSC. Diese Methoden erzielen erst nach Vorbehandlung der Proben unter Inkaufnahme von Artefakten Ergebnisse.

### 5.3.4 Membranfaltung

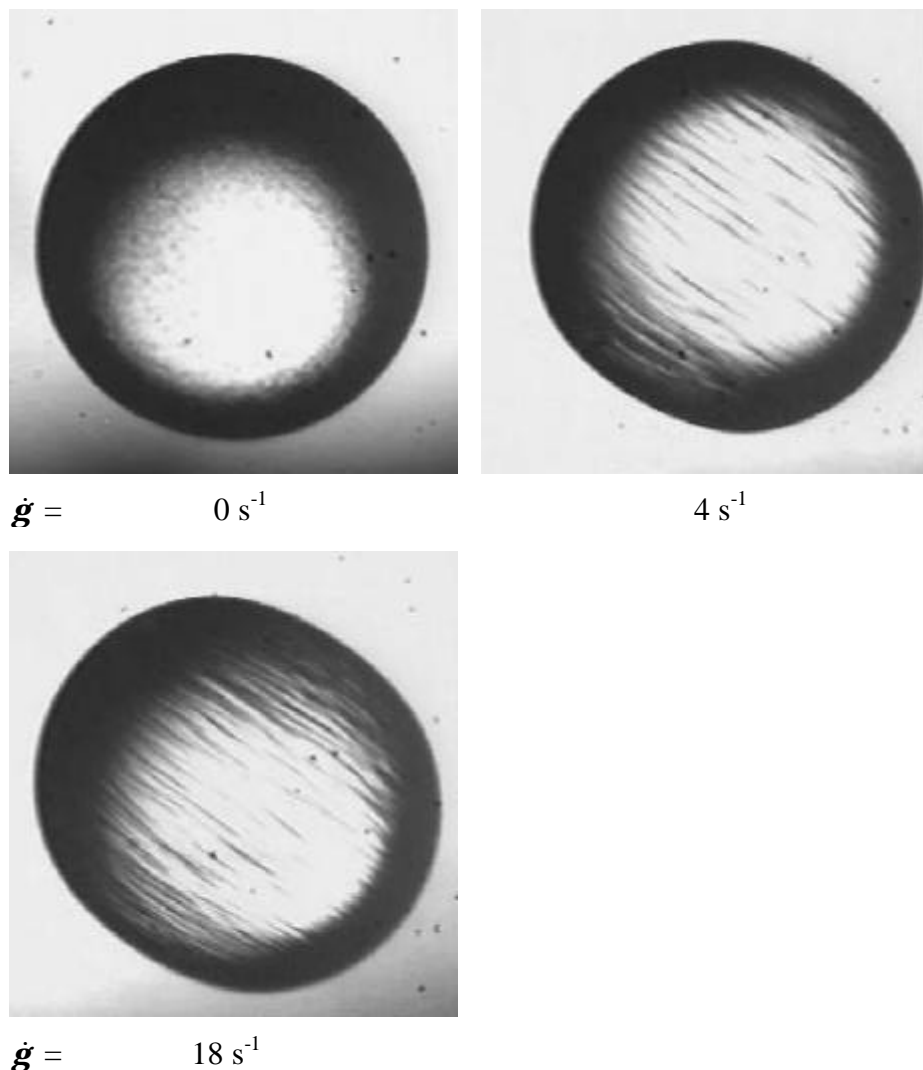
Mikrokapseln, die aus 1,6-Diaminohexan und Sebacinsäuredichlorid synthetisiert wurden (Polyamid B), wiesen in der Strömungszelle ein nicht ideales Verhalten auf: Anstelle einer ellipsoiden Deformation trat eine nur geringfügige Verformung auf, die von Faltenbildung begleitet wurde. Dieses Verhalten ist in Abb. 5-55 dargestellt. Die Falten bilden sich parallel zur Orientierung der Mikrokapsel im Scherfeld aus.



**Abb. 5-55:** Deformationssequenz einer Polyamid B – Mikrokapsel,  $r = 305 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $t = 5 \text{ min}$

Daß die gefundenen Falten nicht spezifisch für eine physikalisch vernetzte Polyamid-Membran sind, sondern ein allgemein gültiges Phänomen darstellen, konnte am Beispiel eines zweiten Mikrokapsel-Systems gezeigt werden. Dieses System verfügt über ein

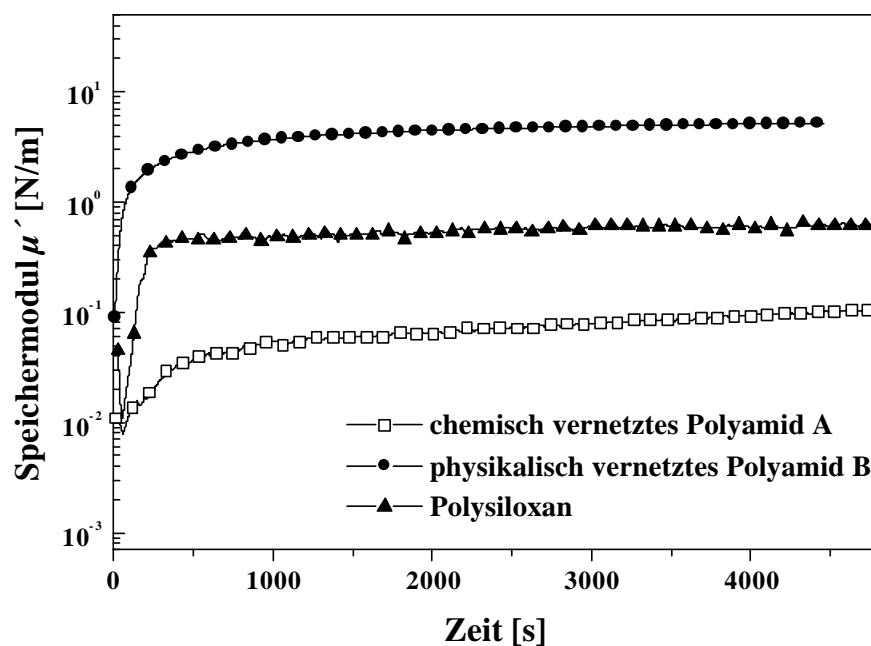
Wandmaterial aus Polysiloxan. Das Polysiloxan wurde durch basenkatalysierte Polykondensation von n-Octadecyltrichlorsilan (0.2 mmol/L) synthetisiert [91]. Zu diesem Zweck wurde eine geringe Menge wäßrige 1 Gew.-% NaOH-Lösung in der silanhaltigen viskosen organischen Phase bestehend aus Glycerin, Trichlorbenzol und p-Xylol ( $\boldsymbol{h} = 0.216 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) emulgiert. Die Monomeren treffen nur an der Grenzfläche auf die katalysierenden Hydroxid-Ionen und bilden dort einen Polymerfilm aus. Abb. 5-56 zeigt die Deformationssequenz einer Polysiloxan-Mikrokapsel nach einer Polymerisationszeit von 30 min.



**Abb. 5-56:** Deformationssequenz einer Polysiloxan-Mikrokapsel, n-Octadecyltrichlorsilan (0.2 mmol/L),  $r = 343 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  
äußere Phase: Glycerin/Trichlorbenzol/p-Xylol-Mischung ( $\boldsymbol{h} = 0.216 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

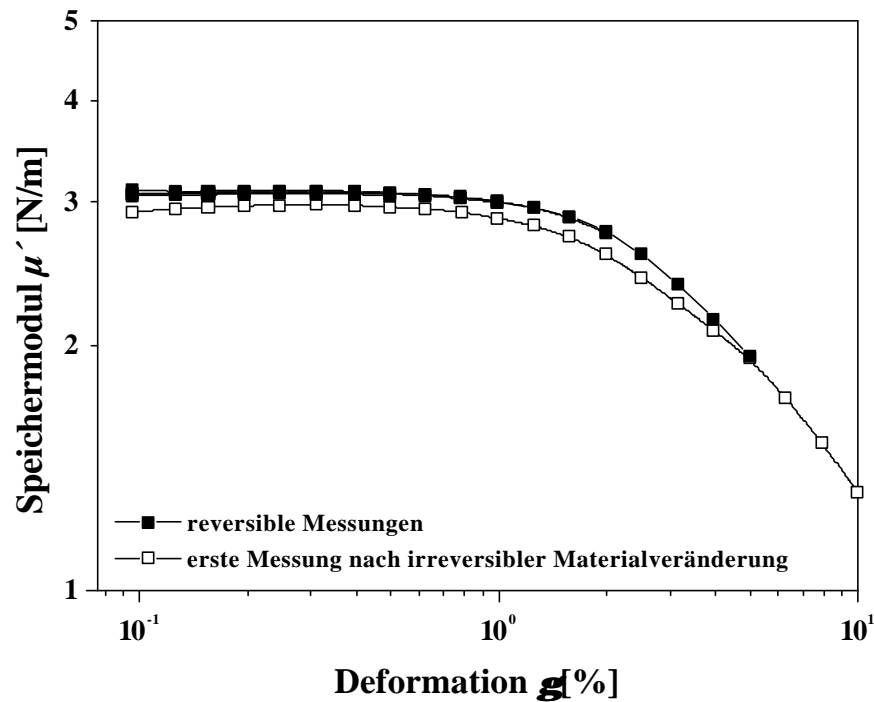
Augenfällig an den in Abb. 5-55 und 5-56 dargestellten deformierten Mikrokapseln ist neben der Faltenbildung die Gesamtform der Partikel. Die Effekte sind in Abb. 5-56 besonders deutlich zu erkennen. Die deformierten Mikrokapseln können nicht mehr mit einer Ellipse angepaßt werden. Vielmehr scheint senkrecht zur Hauptachse eine Stauchung unter Faltenbildung stattzufinden, während sich der Krümmungsradius an den Scheiteln kaum von dem des undeformierten Zustands unterscheidet.

Die beschriebenen Effekte sind bisher für Mikrokapseln in der Literatur noch nicht behandelt worden. Über die Ursachen kann zur Zeit nur spekuliert werden. Da das Polyamid B physikalisch, das Polysiloxan jedoch chemisch vernetzt ist, kann der Vernetzungsmechanismus als Ursache ausgeschlossen werden. Der Hauptunterschied zu Polyamid A, welches sich ohne Faltenbildung deformiert, liegt in den relativ hohen elastischen Konstanten. Die im Grenzflächenrheometer bestimmten Speichermoduln sind für die Faltenbildner um mehr als eine Dekade größer als für die übrigen Systeme (vgl. Abb. 5-57).



**Abb. 5-57:** Oszillationszeittests eines Polysiloxanfilms ( $w = 1$  rad/s;  $g = 0.025$  %), sowie eines chemisch und eines physikalisch vernetzten Polyamidfilms ( $w = 2$  rad/s;  $g = 0.2$  %)

Im Normalfall ist das Mikrokapsel-Wandmaterial ausreichend deformierbar, so daß bei Scherung die erwartete Elongation zu einem Ellipsoid eintritt. Wenn die elastischen Konstanten aber wie bei den Faltenbildnern sehr hoch sind, kann das Material den Scherkräften nicht mehr durch elastische Verformung nachgeben. Es ist denkbar, daß es den wirkenden Kräften durch Knittern ausweicht. Dabei bilden sich besonders im Fall der Polysiloxan-Mikrokapsel mit Verstärkung der Scherung immer mehr und engere Falten aus. Wie sich während der Deformationsmessungen an diesem System im Rheoskop gezeigt hat, war die Faltenbildung bis zu einem gewissen Grad reversibel. Bei einer bestimmten Scherbeanspruchung jedoch kam es im Bereich der Falten zum Kapselbruch. Dieser Bruch fällt vermutlich mit dem Zeitpunkt zusammen, an dem die Falten zu eng werden und definierte kritische Biegungsverhältnisse im Netzwerk überschritten werden. Die Faltungseffekte treten auch im Grenzflächenrheometer auf: hier können sie besonders gut im Verlauf eines Amplitudentests verfolgt werden: Bei einer kritischen Deformation setzt die Faltenbildung ein und der Speichermodul  $\mu'$  nimmt plötzlich ab. Die nicht-lineare Abnahme des Moduls scheint also mit der Faltenbildung zu korrelieren. Einzeltests zeigten, daß diese Abnahme ähnlich wie der Knittereffekt im Rheoskop in Grenzen reversibel ist und das Material erst bei höheren Deformationen versagt. Die Überprüfung der Reversibilität ist in Abb. 5-58 am Beispiel mehrerer Amplitudentests von physikalisch vernetztem Polyamid dargestellt. Es wurden eine Serie von Tests mit sukzessive zunehmender maximaler Deformation durchgeführt (vgl. Kap. 5.1.2).



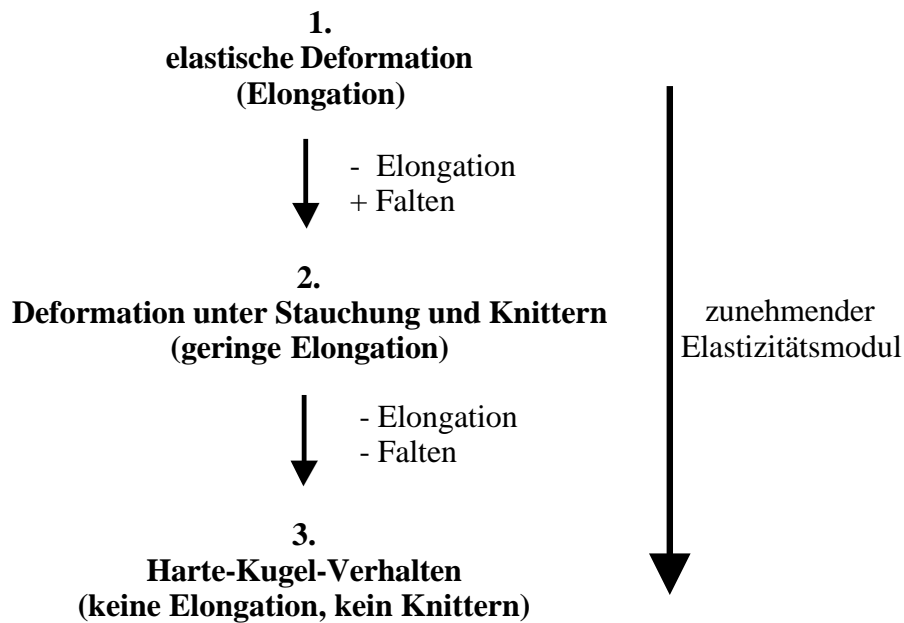
**Abb. 5-58:** Serie von 6 Amplitudentests an physikalisch vernetztem Polyamid B (im reversiblen Bereich Überlagerung der Kurvenverläufe)  
(  $\omega = 2$  rad/s,  $t = 20$  min)

Die Abnahme des Speichermoduls  $\mu'$  von physikalisch vernetztem Polyamid B ist bis zu Deformationen von 2 – 5 % reversibel, so daß sich die sukzessiven Amplitudentests bis zu einer maximalen Deformation  $g = 5$  % sehr genau überlagern. Dann erfolgt der Übergang in ein irreversibles Verhalten, der sich an dem andersartigen Kurvenverlauf des in der Serie nachfolgenden Amplitudentests zeigt.

Der Knittereffekt ist im Prinzip ein alltägliches Phänomen, das beispielsweise beobachtet werden kann, wenn man ein einfaches Blatt Papier schert. Im Fall der Mikrokapseln weist das physikalisch vernetzte Polyamid-System, welches den höchsten Speichermodul  $\mu'$  hat, nur eine geringe Elongation auf und bildet weniger Falten aus als das Polysiloxan-System. Aus diesem Grund kann man den Knittereffekt bei Mikrokapseln vermutlich als Übergangsphase in einem gestuften Deformationsmechanismus definieren, der von der Elasti-



zität des Kapselwandmaterials gesteuert wird. Die Stufen des postulierten Mechanismus sind in Abb. 5-59 aufgezählt.



**Abb. 5-59:** Modell zur Beschreibung des Deformationsverhaltens von Mikrokapseln in Abhängigkeit von der Elastizität

Das Verhalten der chemisch vernetzten Polyamid A - Mikrokapseln kann der ersten Stufe des Mechanismus zugeordnet werden, während die Deformation der Polysiloxan-Mikrokapseln der zweiten Stufe entspricht. Die physikalisch vernetzten Polyamid B - Mikrokapseln sind im Übergang zwischen zweiter und dritter Stufe anzusiedeln.

## 6 Zusammenfassung

Das Verhalten von Mikrokapseln im Scherfeld wird durch die mechanischen Eigenschaften ihrer Membranen, wie etwa Elastizität, Fluidität oder Stabilität, gesteuert. Diese Eigenschaften sind nicht nur für praktische Anwendungen von Bedeutung, sondern interessieren auch im Hinblick auf den Modellcharakter von Mikrokapseln für biologische Systeme.

In der vorliegenden Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln bestimmt. Um ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, wurden zwei komplementäre Meßmethoden eingesetzt: die Messung der Deformation von Polyamid-Mikrokapseln im linearen Scherfeld und scherrheologische Untersuchungen an entsprechenden ebenen Polyamid-Filmen.

Die Polyamid-Mikrokapseln wurden ebenso wie die ebenen Polymer-Filme mit Hilfe der Grenzflächenpolykondensation von 10 mmol/L 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid synthetisiert. Die ebenen Polyamid-Membranen wurden unter Verwendung eines speziell für zweidimensionale Messungen modifizierten Rotationsrheometers analysiert. Dabei konnte der zeitliche Polymerisationsverlauf durch Oszillationszeittests aufgeklärt werden. Diese Ergebnisse ließen sich mit einem kinetischen Modell von *Enkelmann et al.* [28] anpassen und ermöglichten neben der Berechnung der kinetischen Konstanten der Reaktion auch eine abschätzende Bestimmung der Membrandicke zu jedem beliebigen Zeitpunkt. Die Membrandicke wurde bei einer Polymerisationszeit von 20 Minuten mit etwa 20  $\mu\text{m}$  bestimmt. Oszillationsfrequenztests an der ebenen Membran nach 20 Minuten Polymerisation zeigten im Bereich niedriger Frequenzen ein Plateau des Speichermoduls  $\mu'$ . Dies deutete auf eine permanent vernetzte Struktur hin, die im untersuchten Frequenzbereich über einen hohen elastischen Anteil verfügt. Der elastische Charakter äußerte sich zudem durch die Dominanz des Speichermoduls  $\mu'$  über den Verlustmodul  $\mu''$ . Überwiegend viskoses Verhalten ist durch Öffnung temporärer Vernetzungsstellen und ein Abgleiten von Polymerketten charakterisiert und hätte sich im niedrigen Frequenzbereich durch ein deutliches Absinken von  $\mu'$  geäußert. Die Stabilität und maximale Belastbarkeit des Materials wurde in Oszillationsamplitudentests bestimmt. Der Speichermodul  $\mu'$  erwies sich bis zu einer maximalen Deformation von 100 % als kon-

stant, dieser Schwellenwert markierte die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs und gleichzeitig das Zerreißen des Polymerfilms.

Das Deformationsverhalten von Polyamid-Mikrokapseln im linearen Scherfeld wurde in einer optischen Strömungszelle mit *Couette*-Geometrie untersucht. Im Vergleich zu ähnlichen Ansätzen [41] wurde die Synthese der Mikrokapseln dahingehend optimiert, daß definierte Strukturen des Kapselwandmaterials erzeugt werden konnten. Die Polymerisation ließ sich zu beliebigen Zeitpunkten stoppen und durch Wahl der Lösungsmittel wurde die Ausbildung monolithischer Kapseln ausgeschlossen. Unter Scherung verformten sich die Mikrokapseln elliptisch und richteten sich in einem definierten Winkel zum Scherfeld aus. Die Deformation  $D$ , die aus dem Verhältnis der Haupt- und Nebenachsen des Ellipsoids berechnet wurde, und der Anstellwinkel  $\mathbf{q}$  wurden als Funktion der Scherrate  $\dot{\mathbf{g}}$  gemessen. Aus dem Deformationsverhalten in Abhängigkeit von der Scherrate konnte unter Verwendung einer Theorie von *Barthès-Biesel* [49] der Elastizitätsmodul  $E_s$  ermittelt werden. Er drückt das elastische Verhalten eines *Mooney-Rivlin* Materials aus und nahm für Polymerisationszeiten von  $t = 20$  min einen Wert von  $0.22 \pm 0.04$  N/m an. Gleichzeitig ließ sich anhand der Kurvenverläufe der Funktionen  $D = f(\dot{\mathbf{g}})$  und  $\mathbf{q} = f(\dot{\mathbf{g}})$  die Struktur des Polyamids herleiten. Da die Funktion  $D = f(\dot{\mathbf{g}})$  über den gesamten Bereich der aufgewendeten Scherraten nahezu linear verlief und sich keinem Grenzwert näherte und  $\mathbf{q}$  mit zunehmender Scherrate nur wenig abnahm, wurde ein elastisches Verhalten mit einem etwas geringeren viskosen Beitrag angenommen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen war das Induzieren eines Kapselbruchs nicht möglich, so daß mit der Strömungszelle keine Aussagen über die maximale Belastbarkeit getroffen wurden.

Im Zuge der intensiven Deformationsstudien an Mikrokapseln wurden zwei weitere, bisher kaum beachtete Phänomene aufgedeckt. Das erste Phänomen betraf das Verhalten der Mikrokapseln bei konstanter Scherung. Anstatt eine stabile Form anzunehmen, änderten die Kapseln periodisch ihre Gestalt. Dieser dynamische Effekt ließ sich bei näherer Betrachtung auf eine periodische Oszillation von  $D$  und  $\mathbf{q}$  zurückführen. Es zeigte sich ferner, daß die Kreisfrequenz der Oszillationsprozesse linear mit der Frequenz der Membranrotation zusammenhing. Vermutlich wurden die Oszillationen durch sehr geringe Abweichungen der undeformierten Mikrokapsel von einer idealen Sphäre hervorgerufen.

Ergänzende Untersuchungen an Polysiloxan- und Nylon-6.10-Mikrokapseln führten zur Aufdeckung der zweiten Besonderheit. Statt der erwarteten elliptischen Deformation wiesen diese Kapseln im Scherfeld nur eine Stauchung senkrecht und eine Faltenbildung parallel zu ihrer Orientierung auf. Der Knittereffekt schien mit den höheren Elastizitätsmoduln dieser Materialien zu korrelieren, bisher ist er theoretisch jedoch noch nicht aufgeklärt worden. Er trat nicht bei Mikrokapseln mit niedrigen elastischen Konstanten auf.

Das Fazit der erstmals systematisch durchgeführten parallelen Untersuchungen an ebener Membran und Mikrokapsel ist, daß sich die verwendeten rheologischen Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften gut ergänzen. Beide führen zur qualitativen Charakterisierung des Polyamid-Materials als überwiegend elastisch mit geringeren viskosen Eigenschaften. Um den scherrheologischen Modul  $\mu$  mit dem dehnrheologischen Modul  $E_s$  zu vergleichen, wurde eine Serie von Deformationsexperimenten an Mikrokapseln unterschiedlicher Polymerisationszeiten durchgeführt. Aufgrund von Einschränkungen bei der Präparation und Analyse der Mikrokapseln zeigten die  $E_s$ -Werte eine starke Meßwertstreuung ( $> 20\%$ ). Die zeitabhängigen Elastizitätsmoduln  $E_s$ , die auf dem *Mooney-Rivlin* Materialgesetz basieren, wurden systematisch mit den entsprechenden Speichermoduln  $\mu'$  verglichen. Die Werte unterschieden sich um einen Faktor von etwa 3.7, der im Rahmen der Meßmöglichkeiten in gutem Einklang steht mit dem von *Barthès-Biesel* theoretisch vorhergesagten Faktor 3.

Auch in Bezug auf ihr Relaxationsverhalten bei Beendigung der Scherbeanspruchung wurden die ebenen Polyamid-Filme und die Polyamid-Mikrokapseln verglichen. Es wurden übereinstimmend jeweils zwei Hauptrelaxationszeiten ermittelt, die sich um einen Faktor von etwa einer Dekade unterscheiden. In diesem Faktor entsprachen die Ergebnisse relativ gut den theoretischen Vorhersagen über die Relaxation einer Mikrokapsel mit elastischer Membran.

Eine weitere Reihe von Experimenten diente dem Vergleich des bisher untersuchten chemisch vernetzten Polyamid-Systems mit einem physikalisch vernetzten Nylon-6.10-System. Dabei konnte der strukturelle Unterschied zwischen dem amorphen und deformierbaren chemisch vernetzten Material und dem kristallineren und weniger deformierbaren physikalisch vernetzten Material mit beiden Methoden ermittelt werden. Die gängigen Techniken hingegen, die zur Bestimmung des kristallinen oder amorphen Charakters ein-

gesetzt werden (Weitwinkel-XRD, DSC), scheiterten, da einerseits die kristallinen Regionen der Vernetzung zu klein waren (XRD) und andererseits der Meßbereich zu beschränkt war (DSC). Es zeigte sich, daß rheologische Methoden viel sensibler auf Vernetzungsstellen reagieren und daher verlässlichere Informationen über Vernetzungsmechanismen liefern können.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Anwendung zweier unabhängiger rheologischer Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Mikrokapsel-Membranen. Als eine Methode wurde die Deformation von Mikrokapseln in einer optischen Strömungszelle gewählt, die eine Kombination aus Dehnströmung und Scherströmung erzeugt. Als zweite Methode wurden ebene Membranen im Grenzflächenrheometer analysiert, welches reine lineare Scherung erzeugt. Somit wurde ein direkter Vergleich scherrheologischer und dehnrheologischer Eigenschaften der Polyamid-Membranen möglich. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden sollten basierend auf einem theoretischen Modell von *Barthès-Biesel* verglichen werden. Dieses Ziel wurde erreicht. Beide Meßmethoden lieferten ergänzende Resultate und eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Somit wurde eine neue Methodenkombination etabliert, die eine umfassendere rheologische Charakterisierungen von Polymermembranen ermöglicht. Gleichzeitig ist es außerdem gelungen, die Gültigkeit des theoretischen Modells von *Barthès-Biesel* in seinen Grundzügen auf zwei alternativen Wegen zu bestätigen.

## 7 Abstract

The behavior of microcapsules subjected to linear shear flow is governed by the mechanical properties of their membranes. These properties - for example elasticity, fluidity or stability – are relevant not only for practical applications, but also for the understanding of biological systems since microcapsules may serve as simple models for these systems.

The present work was focussed on the determination of the mechanical properties of polyamide microcapsules. To obtain most comprehensive information, two complementary methods were applied: the deformation of microcapsules in linear shear flow and the shear-rheological investigation of flat polyamide membranes.

Both polyamide capsules and flat membranes were synthesized by means of interfacial polycondensation of 4-aminomethyl-1,8-diaminooctane (10 mmol/L) and sebacoyl dichloride (1 mmol/L).

The flat membrane was analyzed using a conventional rotational rheometer which was specifically modified for two-dimensional measurements. Time-sweep experiments allowed to evaluate the polymerization kinetics as the time dependent course of the storage modulus  $\mu'$  could be fitted with a kinetic model proposed by *Enkelmann et al.* [28]. Aside from calculating the polymerization rate the time-sweep also facilitated the estimation of the membrane thickness at any stage of the reaction. The membrane thickness determined after 20 minutes of polymerization was about 20  $\mu\text{m}$ . Frequency sweep experiments of flat polyamide membranes showed a plateau value for the storage modulus  $\mu'$  in the low frequency regime, which underlines the high elastic properties of the material for the applied range of frequencies. Viscous properties would have been characterized by an opening of temporary contact points and a slipping of polymer chains. Such effects should lead to a considerable decrease of  $\mu'$  at low frequencies. The highly elastic structure was also confirmed by the dominance of the storage modulus  $\mu'$  over the loss modulus  $\mu''$ . The stability boundaries and maximum material yield value were investigated by means of strain sweep experiments. It turned out that  $\mu'$  was constant for deformations of up to 100 %. This yield value indicated the limit of the viscoelastic region and also the onset of membrane rupture processes.

The deformation of polyamide microcapsules in linear shear flow was analyzed in an optical flow cell with *Couette* geometry (“rheoscope”). Compared to similar methodical approaches [41] the synthesis of polyamide microcapsules was improved in order to produce tailor-made structures of the capsule walls. The polymerization could be stopped at any stage and the formation of monolithic capsules was avoided by choosing optimized solvents. The microcapsules deformed elliptically during shear and were aligned at a well-defined angle with respect to the streamlines. The deformation  $D$ , given by the ratio of major and minor axis of the ellipse, and the orientation angle  $\mathbf{q}$  were measured as a function of the shear rate  $\dot{\mathbf{g}}$ . The two-dimensional *Young’s* modulus  $E_s$  was determined by analyzing the slope of a  $D = f(\dot{\mathbf{g}})$  plot on the basis of a theory recently proposed by *Barthès-Biesel* [49]. This modulus corresponds to the elastic response of a *Mooney-Rivlin* material and attained a value of  $0.22 \pm 0.04$  N/m for polymerization times of 20 minutes. In addition to calculating  $E_s$ , it was possible to derive the polyamide structure from the course of  $D = f(\dot{\mathbf{g}})$  and  $\mathbf{q} = f(\dot{\mathbf{g}})$  plots. The deformation increased almost linearly as the shear rates were raised and did not approach a limiting value. The orientation angle  $\mathbf{q}$  did not decrease significantly with increasing shear rates. Due to these observations the material was characterized as predominantly elastic with smaller viscous contributions. Since the rupture of microcapsules could not be induced with the given experimental setup, the maximum stability was not explored.

On close inspection of the capsule deformation experiments two additional phenomena were discovered, which by now have only scarcely received attention. The first phenomenon was observed for microcapsules at constant shear rates. Instead of attaining a steady shape, they were subjected to a continuous change in form. This dynamic process was attributed to a periodic oscillation of both  $D$  and  $\mathbf{q}$ . It turned out that the angular frequency of these oscillations was linearly coupled to the angular frequency of membrane rotation. The oscillation effect was presumably caused by very small deviations of the undeformed microcapsules from the ideally spherical shape.

Auxiliary measurements of polysiloxane and nylon-6.10 microcapsules revealed the second phenomenon. When sheared, these microcapsules did not attain the theoretically predicted ellipsoidal deformation. They were only slightly compressed perpendicular to their

main orientation axis and they formed creases parallel to this axis. The folding effect correlated with the higher elasticity modulus of these materials, but has not yet been theoretically clarified. Folding was not observed for microcapsules with small elastic constants.

The investigations of flat polyamide membranes and polyamide microcapsules were correlated and proved to provide complementary information on the mechanical properties. Both methods lead to a qualitatively congruent description of the polyamide membrane structure. They indicated that the polyamide material was predominantly elastic with smaller viscous properties. In order to compare the elongational modulus  $E_s$  with the two-dimensional shear modulus  $\mu$ , we performed a series of microcapsule experiments with different polymerization times. Due to restrictions concerning preparation and analysis of the microcapsules the obtained values for  $E_s$  at a single polymerization time showed a considerable data scattering ( $> 20\%$ ). The time-dependent *Young's* moduli were systematically compared with the corresponding two dimensional shear moduli. It turned out that the difference between these moduli is of the order of 3.7, which is in fairly good agreement with the theoretically predicted ratio of 3.

The results of flat membrane and microcapsule measurements were also analyzed with respect to their relaxation behavior after cessation of steady state shear flow. In both of these experiments, two main relaxation times were determined. These main relaxation times differed about a factor of one decade, which was in general agreement with the theoretically predicted relaxation behavior of a microcapsule surrounded by an elastic shell.

In a different series of experiments, we compared the chemically crosslinked polyamide system with a physically crosslinked nylon-6.10 system. The structural difference of the rather amorphous and deformable chemically crosslinked material and the more crystalline and hardly deformable physically crosslinked material was clearly determined by both rheological methods. The common techniques of determining crystallinity and amorphous character (XRD, DSC) however failed because the crystalline crosslinking regions were very small (XRD) and the measuring range was restricted (DSC). As rheological experiments tend to be very sensitive to the presence of junction points, these types of investigations give more reliable information on the crosslinking mechanisms.

The aim of this work was to apply two independent types of rheological measurements for the determination of the mechanical properties of microcapsule membranes. The optical



flow cell was employed to study the deformation of a microcapsule in a combination of linear shear and elongational flow, whereas the interfacial rheometer served to determine membrane properties in pure linear shear. This methodical approach allowed the shear-rheological and elongational rheological properties to be directly compared. It was intended to correlate the different methods on the basis of a theory recently developed by *Barthès-Biesel*. This goal was achieved. Both measurements complemented one another favorably and were in reasonably good agreement with the theoretical model. With the acquired results, a new combination of methods for a most comprehensive rheological characterization of polymer membranes was established. It was moreover possible to confirm the validity of essential features of the theoretical model proposed by *Barthès-Biesel* in two alternative ways.

## 8 Ausblick

Ein Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte sein, das Meßsystem weiter zu optimieren. Dadurch könnte die Meßwertstreuung reduziert werden und eine noch bessere Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen erreicht werden.

Außerdem wäre es sinnvoll, die Kombination von Meßmethoden auszudehnen. Mit dieser Arbeit wurde die Korrelation von Messungen in reiner Scherung (Grenzflächenrheometer) und Untersuchungen bei Überlagerung von Scherung und Dehnung (Strömungszelle) etabliert. Es gibt bereits Studien zur Korrelation von Messungen in reiner Scherung und nahezu reiner Dehnung, die in einem Spinning-Drop-Tensiometer erzeugt wird [47]. Im Mittelpunkt des Interesses sollte nun eine Kombination von Messungen im Grenzflächenrheometer, in der Strömungszelle und in der Spinning-Drop-Apparatur stehen. Auf diese Weise kann das mechanische Verhalten von Mikrokapseln in annähernd jeder Umgebung erschlossen und der theoretische Unterbau abgesichert werden. Die Schwierigkeit dieses Vorgehens liegt in den entgegengesetzten Anforderungen an das Meßsystem, die für Strömungszelle und Spinning-Drop-Tensiometer gelten. Während in der Strömungszelle die Dichte äußere Phase niedriger sein sollte, als die der inneren Phase, gelten für die Spinning-Drop-Apparatur entgegengesetzte Bedingungen. Zudem gewährleistet eine höhere Viskosität der äußeren Phase für die Strömungszelle optimale Meßbedingungen, während sie die Meßvorbereitung in der Spinning-Drop-Apparatur erschwert. Aus diesem Grund ist es schon von vornherein ausgeschlossen, ein identisches System mit allen drei Methoden zu untersuchen. Es muß also ein geeignetes System gefunden werden, das nicht sehr sensibel auf die Zusammensetzung des Lösungsmittels reagiert. Polyamidsysteme kommen nicht in Frage, da das Polymerisationsverhalten eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel aufwies. Auch Versuche mit Polysiloxan-Mikrokapseln waren bisher nicht erfolgreich, obwohl das Lösungsmittelgemisch den Anforderungen angepaßt werden konnte. In diesem Fall war schon bei niedrigsten Konzentrationen die Elastizität des Materials für eine Deformation in der Strömungszelle zu gering.

## 9 Literatur

- [1] W. Sliwka,  
*Angew. Chem.* **87** (1975) Nr. 16, 556-567.
- [2] J. Franjione und N. Vasishtha,  
*The Art and Science of Microencapsulation* (Technology Today, Hrsg.), Internet  
1996.
- [3] R. Arshady,  
*Polym. Eng. Sci.* **29** (1989) Nr. 24, 1746-1758.
- [4] J. Dziezak,  
*Food Technology* **42** (1988), 136-151.
- [5] R. Arshady,  
*J. Microencapsulation* **6** (1989), 13-28.
- [6] P.L. Shun, C.R. Kowarski, K.M. Feld und W.M. Grim,  
*Drug Dev. Ind. Pharm.* **14** (1988), 353-376.
- [7] B.K. Green und L. Schleicher (National Cash Register Co.)  
US-Patent 2,730,456, 1956.
- [8] B.K. Green und L. Schleicher (National Cash Register Co.)  
US-Patent 2,730,457, 1956.
- [9] T. Kondo,  
*Surf. Colloid Sci.* **10** (1978), 1-43.
- [10] T.M.S. Chang,  
*Chemtech* **5** (1975), 80-85.
- [11] P. Mulqueen,  
*Microencapsulation of pesticides - a successful technology - illusion or reality?*, in:  
*9th International Congress on Pesticide Chemistry* (IUPAC 1998, Hrsg.), London  
August 1998, S. 1-27.
- [12] G.O. Fanger,  
*Chemtech* (1974), 397-405.
- [13] Southwest Research Institute,  
*SwRI Microencapsulation Brochure*, Internet, San Antonio, USA 1998.
- [14] M. Duszyk, B. Schwab, G.I. Zahalak, H. Qian und E.L. Elson,  
*Biophys. J.* **55** (1989), 683-690.

- 
- [15] E.A. Evans und R.M. Hochmuth,  
*Biophys. J.* **16** (1976), 1-11.
- [16] G.W. Schmid-Schönbein, K.L.P. Sung, H. Tözeren, R. Skalak und S. Chien,  
*Biophys. J.* **36** (1981), 243-256.
- [17] J.T. Goodwin und G.R. Somerville,  
*Chemtech* **4** (1974), 623-626.
- [18] S.A. Patwardhan und K.G. Das,  
*Microencapsulation*, in: *Controlled Release Technology - Bioengineering Aspects*  
(K.G. Das, Hrsg.), Kap. 5, Wiley & Sons, New York 1983, S. 121-141.
- [19] P.L. Madan,  
*Pharm. Technol.* **2(8)** (1978), 24-28.
- [20] D.E. Wurster (Wisconsin Alumni Research Foundation)  
US-Patent 2,648,609, 1953.
- [21] D.E. Wurster (Wisconsin Alumni Research Foundation)  
US-Patent 2,799,241, 1957.
- [22] P.L. Madan,  
*Pharm. Technol.* **2(2)** (1978), 31-36.
- [23] R. Arshady,  
*Polym. Eng. Sci.* **30** (1990) Nr. 15, 905-914.
- [24] C. Thies,  
*Polym. Plast. Technol. Eng.* **5** (1975), 1-22.
- [25] T.M.S. Chang,  
*Artificial cells*, in: *American Lecture Series* (I.N. Kugelmass, Hrsg.), Charles C.  
Thomas, Springfield, Ill. 1972.
- [26] H.A. Barnes, J.F. Hutton und K. Walters,  
*An Introduction to Rheology*, in: *Rheology Series* (K. Walters, Hrsg.), 1. Aufl., Bd.  
3, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [27] V. Enkelmann und G. Wegner,  
*Makromol. Chem.* **177** (1976), 3177-3189.
- [28] V. Enkelmann und G. Wegner,  
*Makromol. Chem.* **157** (1972), 303-306.
- [29] L.J.J.M. Janssen und K. te Nijenhuis,  
*J. Membrane Sci.* **65** (1992), 59-68.
- [30] L.J.J.M. Janssen und K. te Nijenhuis,  
*J. Membrane Sci.* **65** (1992), 69-75.
-

- 
- [31] L.J.J.M. Janssen, A. Boersma und K. te Nijenhuis,  
*J. Membrane Sci.* **79** (1993), 11-26.
- [32] A. Toubeli und C. Kiparissides,  
*J. Membrane Sci.* **146** (1998), 15-29.
- [33] K. Takamura, M. Koishi und T. Kondo,  
*J. Pharm. Sci.* **62** (1973), 610-612.
- [34] T. Ishizaka, M. Koishi und T. Kondo,  
*J. Membrane Sci.* **5** (1979), 283-294.
- [35] E. Mathiowitz und M. D. Cohen,  
*J. Membrane Sci.* **40** (1989), 1-26.
- [36] E. Mathiowitz und M. D. Cohen,  
*J. Membrane Sci.* **40** (1989), 27-41.
- [37] D. Poncelet und R.J. Neufeld,  
*Biotechnol. Bioeng.* **33** (1989), 95-103.
- [38] V.D. Harding, S.J. Higginson und J.I. Wells,  
*Drug Dev. Ind. Pharm.* **15** (1989), 2315-2338.
- [39] K.K. Liu, D.R. Williams und B.J. Briscoe,  
*Phys. Rev. E* **54(6)** (1996), 6673-6680.
- [40] K. S. Chang und W. L. Olbricht,  
*J. Fluid Mech.* **250** (1993), 587-608.
- [41] K.S. Chang,  
*Experimental studies of capsule motion and deformation in linear shear flows*,  
Diss., Ithaca, N.Y. 1991.
- [42] N. Yu. Borovkov, A. P. Moryganov und G. V. Sibrina,  
*Russ. J. Appl. Chem.* **69** (1996) Nr. 4, 613-617.
- [43] A.W.L. Jay und M.A. Edwards,  
*Can. J. Physiol. Pharmacol.* **46** (1968), 731-737.
- [44] D.R. Markle, E.A. Evans und R.M. Hochmuth,  
*Biophys. J.* **42** (1983), 91-98.
- [45] A. Tözeren, R. Skalak, K.L.P. Sung und S. Chien,  
*Biophys. J.* **39** (1982), 23-32.
- [46] K. S. Chang und W. L. Olbricht,  
*J. Fluid Mech.* **250** (1993), 609-633.
- [47] G. Pieper, H. Rehage und D. Barthès-Biesel,  
*Colloid Interface Sci.* **202** (1998), 293-300.
-

- 
- [48] A. Burger und H. Rehage,  
*Ang. Makromol. Chem.* **202** (1992), 31-44.
- [49] D. Barthès-Biesel,  
*Progr. Colloid Polym. Sci.* **111** (1998), 58-64.
- [50] H.R. Christen und F. Vögtle,  
*Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, 1. Aufl., Bd. 1, Salle + Sauerländer, Frankfurt/Main 1988.
- [51] P. W. Morgan und S. L. Kwolek,  
*J. Polymer Sci.* **40** (1959), 299-327.
- [52] E. L. Wittbecker und P. W. Morgan,  
*J. Polymer Sci.* **40** (1959) Nr. 136, 289-297.
- [53] R.C. Koestler,  
*Microencapsulation by interfacial polymerization techniques - agricultural applications*, in: *Controlled release technologies: Methods, theory, and applications* (A.F. Kydonieus, Hrsg.), Bd. 2, Kap. 6, CRC Press, Boca Raton 1980, S. 117-132.
- [54] P.W. Morgan,  
*Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*, in: *Polymer Reviews* (H.F. Mark und E.H. Immergut, Hrsg.), Bd. 10, Interscience Publishers, New York 1965.
- [55] V. Enkelmann und G. Wegner,  
*Am. Chem. Soc. Polym. Prep.* **16** (1975), 409-411.
- [56] P.W. Morgan und S.L. Kwolek,  
*J. Polymer Sci. Part A* **1** (1963), 1147-1162.
- [57] H.-G. Elias,  
*An Introduction to Plastics*, VCH, Weinheim 1993.
- [58] F.R. Schwarzl,  
*Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [59] M. Pahl, W. Gleißle und H.-M. Laun,  
*Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere* (VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Hrsg.), VDI-Verlag, Düsseldorf 1991.
- [60] T. Mezger,  
*Ein kleiner Rheologiekurs Teil 1: Rotation* (PHYSICA Meßtechnik GmbH, Hrsg.), Stuttgart 1991.
-

- 
- [61] F. Rodriguez,  
*Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
- [62] *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen* (W.-M. Kulicke, Hrsg.), Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1986.
- [63] T. Mezger,  
*Ein kleiner Rheologiekurs Teil 2: Oszillation* (PHYSICA Meßtechnik GmbH, Hrsg.), Stuttgart 1991.
- [64] L. Gehm,  
*Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*, in: *Coatings Compendien* (U. Zorll, Hrsg.), Vincentz, Hannover 1998.
- [65] D. Barthès-Biesel,  
*Suspensions of Capsules*, in: *Courses and Lectures* (International Center for Mechanical Sciences, Hrsg.), Springer Verlag.
- [66] D. Barthès-Biesel und J.M. Rallison,  
*J. Fluid Mech.* **113** (1981), 251-267.
- [67] D. Barthès-Biesel und H. Sgaier,  
*J. Fluid Mech.* **160** (1985), 119-135.
- [68] private Mitteilung R. Jacques, Université de Compiègne.
- [69] H. Leonhard,  
*Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskopie und Rheoskopie zur Untersuchung dynamischer Phänomene von Tensid- und Kolloidsystemen*, Diss., in: *Berichte aus der Chemie*, Shaker Verlag, Aachen 1998.
- [70] H.L. Goldsmith und S.G. Mason,  
*The Microrheology of Dispersions*, in: *Rheology - Theory and Applications* (F.E. Eirich, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 4, Kap. 2, Academic Press, New York 1967, S. 85-250.
- [71] T. M. S. Chang, F. C. McIntosh und S. G. Mason,  
*Can. J. Physiol. Pharmacol.* **44** (1966), 115-128.
- [72] H.-D. Dörfler,  
*Grenzflächen- und Kolloidchemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim 1994.
- [73] G. Brezesinski und H.-J. Mögel,  
*Grenzflächen und Kolloide - Physikalisch-chemische Grundlagen*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1993.
- [74] *K121 Kontaktwinkel- und Adsorptionsmeßsystem*, in: *Benutzerhandbuch* (Krüss GmbH, Hrsg.), Krüss GmbH, Hamburg 1993.
- [75] B.J. Heßbrügge und A.M. Vaidya,  
*J. Membrane Sci.* **128** (1997), 175-182.
-

- 
- [76] M. Zhang, P. Ni und N. Yan,  
*J. Microencapsulation* **12** (1995), 425-435.
- [77] M. Husmann,  
*Rheologische Eigenschaften ultradünner Netzwerke*, Diplomarbeit Universität  
Essen 1997.
- [78] K. Phares, M. Cho, K. Johnson und J. Swarbrick,  
*Pharm. Res.* **12** (1995), 248-256.
- [79] A.W. Jenkins und A.T. Florence,  
*J. Pharm. Pharmac.* **25 Suppl.** (1973), 57P-61P.
- [80] S.K. Yadav, K.C. Khilar und A.K. Suresh,  
*J. Membrane Sci.* **125** (1997), 213-218.
- [81] L. Prandtl, K. Oswatitsch und K. Wieghardt,  
*Führer durch die Strömungslehre*, 9. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1990.
- [82] G.I. Taylor,  
*Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **223** (1923), 289-343.
- [83] H. Kuchling,  
*Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main 1985.
- [84] S. Ramanujan und C. Pozrikidis,  
*J. Fluid Mech.* **361** (1998), 117-143.
- [85] Y. Navot,  
*Phys. Fluids* **10** (1998) Nr. 8, 1819-1833.
- [86] private Kommunikation Prof. D. Barthès-Biesel, Université de Compiègne.
- [87] D. Barthès-Biesel,  
*J. Fluid Mech.* **100** (1980), 831-853.
- [88] D. Barthès-Biesel,  
*Physica A* **172** (1991), 103-106.
- [89] J. M. Rallison,  
*Ann. Rev. Fluid Mech.* **16** (1984), 45-66.
- [90] D. Barthès-Biesel und A.J. Acrivos,  
*J. Fluid Mech.* **61** (1973), 1.
- [91] H. Rehage, B. Achenbach und H. Husmann,  
*Ultrathin Cross-Linked Networks at Interfaces between Fluids: Structure,  
Properties and Preparative Prospectives*, in: *Wiley Polymer Networks Group  
Review Series* (B.T. Stokke und A. Elgsaeter, Hrsg.), in press. Aufl., Bd. 2, Kap.  
35, John Wiley & Sons, New York 1999, S. 443-459.
-



- 
- [92] G.V. Vinogradov und A.Y. Malkin,  
*Rheology of Polymers*  
*Viscoelasticity and Flow of Polymers*, Mir Publishers, Springer Verlag, Moskau,  
Berlin 1980.
- [93] J.D. Ferry,  
*Viscoelastic properties of polymers*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York  
1970.
- [94] C.W. Macosko,  
*Rheology - principles, measurements, and applications*, VCH Publishers, New  
York 1994.
- [95] Z. Sobotka,  
*Rheology of Materials and Engineering Structures*, in: *Rheology Series*, 2,  
Elsevier, Amsterdam 1984.
- [96] M. Reiner,  
*Rheologie in elementarer Darstellung*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München  
1969.
- [97] M. Baumgärtel und H.H. Winter,  
*Rheol. Acta* **28** (1989), 511.
- [98] P.O. Brunn,  
*J. Fluid Mech.* **126** (1983), 533-544.
- [99] P. Brunn,  
*Biorheology* **17** (1980), 419-430.
- [100] C. Pozrikidis,  
*J. Fluid Mech.* **297** (1995), 123-152.
- [101] C.W. Bunn und E.V. Garner,  
*Proc. Roy. Soc. A* **189** (1947), 39-68.
- [102] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G.  
Overberger und G. Menges, Hrsg.), 2. Aufl., Bd. 11, Kap. Polyamides, John Wiley  
& Sons, New York 1988, S. 315-381.
- [103] A. Eisele,  
*Introduction to polymer physics*, Springer Verlag, Berlin 1990.
- [104] U.W. Gedde,  
*Polymer physics*, 1. Aufl., Chapman & Hall, London 1995.
- [105] R.J. Young und P.A. Lovell,  
*Introduction to Polymers*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London 1991.
-

# 10 Abkürzungsverzeichnis

$a$	allgemeiner Funktionsparameter
$a_{osz}$	mittlerer Anstellwinkel, bzw. mittlere Deformation der Form-Oszillation
$A$	Fläche
$A_1, A_2, A_3$	Längen eines Ellipsoids in den durch $x$ , $y$ und $z$ definierten Ebenen
$A_s$	Modul im <i>Skalak</i> -Gesetz, der Flächenänderungen berücksichtigt
$b$	allgemeiner Funktionsparameter
$b_{osz}$	Amplitude der Form-Oszillation
$B$	Länge der Nebenachse eines Ellipsoids
<b><math>b</math></b>	<i>Deborah-Zahl</i>
$c_{w\ddot{a}\beta r.}$	Konzentration des Amins in wässriger Phase
$c_{org.}$	Konzentration des Amins in organischer Phase
$c_{HD}$	Konzentration von 1,6-Diaminohexan
$c_{TA}$	Konzentration von Triamin
$C$	Kapillarzahl
$C_H$	$C$ , basierend auf <i>Hooke</i> -Gesetz
$C_{MR}$	$C$ , basierend auf <i>Mooney-Rivlin</i> -Gesetz
$C_{SK}$	$C$ , basierend auf <i>Skalak</i> -Gesetz
$C_1, C_2$	Konstanten in allgemeiner Form des <i>Mooney-Rivlin</i> Gesetzes
$d$	Membrandicke
$d_{\text{✂}}$	Membrandicke bei Reaktionsende
$d_s$	Schichtdicke einer Flüssigkeit zwischen zwei Platten, Spaltbreite
$d^p$	Probendurchmesser
$D$	Deformation (global)
$D_{\text{✂}}$	Grenzwert der Deformation

$D_{12}$	Deformation parallel zur Scherebene
$D_{13}$	Deformation senkrecht zur Scherebene
DSC	Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
$\delta$	Phasenverschiebungswinkel
$\mathbf{D}_t$	komplexe Größe bei der Definition der Relaxationszeit, die vom Viskositätsverhältnis abhängt
$E$	<i>Young</i> -Modul, Bulk-Elastizitätsmodul
$E_s$	zweidimensionaler Elastizitätsmodul
$E_s^H$	$E_s$ , basierend auf <i>Hooke</i> -Gesetz
$E_s^{MR}$	$E_s$ , basierend auf <i>Mooney-Rivlin</i> -Gesetz
$E_s^{SK}$	$E_s$ , basierend auf <i>Skalak</i> -Gesetz
$f_{max}$	maximale Umdrehungsfrequenz
$F$	Kraft
$F_{max}$	Kraftmaximum
$F_{Ring}$	Kraft, die vom Eigengewicht des Rings hervorgerufen wird
$G$	dreidimensionaler Schermodul
$G'$	dreidimensionaler Speichermodul
$G''$	dreidimensionaler Verlustmodul
$G^*$	dreidimensionaler komplexer Schermodul
$G(t)$	dreidimensionale Relaxationsfunktion
$G_e$	dreidimensionale Konstante, die diskrete Beiträge bei der Berechnung des Relaxationszeitspektrums berücksichtigt
$\mathbf{g}$	Deformation (lokal)
$\mathbf{g}^e$	elastischer Anteil der Deformation
$\mathbf{g}^v$	viskoser Anteil der Deformation
$\dot{\mathbf{g}}$	Scherrate
$H(\mathfrak{t})$	Relaxationszeitspektrum
$h$	<i>Newton</i> sche Viskosität
$h'$	Realteil der komplexen Viskosität (zwei- oder dreidimensional)

---

---

$h''$	Imaginärteil der komplexen Viskosität (zwei- oder dreidimensional)
$h^*$	komplexe Viskosität (zwei- oder dreidimensional)
$h_s$	Membranviskosität
$i$	allgemeiner Funktionsparameter
$k'$	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Säurechlorid-Funktionen
$K$	kinetische Konstante, die den Diffusionskoeffizienten von Amin durch die Membran ausdrückt
$K_m$	Kompressionsmodul
$L$	Länge der Hauptachse eines Ellipsoids
$L^p$	Probenlänge
$L_k$	Kantenlänge eines Volumenelements
$L_v$	verschobene Kantenlänge eines Volumenelementes bei Deformation
$I$	Viskositätsverhältnis
$I_1, I_2$	Dehnungsverhältnisse
$I_w$	Wellenlänge
$M$	Drehmoment
$\mu$	zweidimensionaler Schermodul
$\mu'$	zweidimensionaler Speichermodul
$\mu''$	zweidimensionaler Verlustmodul
$\mu'_\infty$	zweidimensionaler Speichermodul bei Ende der Reaktion
$\mu_H$	$\mu$ , basierend auf <i>Hooke</i> -Gesetz
$\mu_{MR}$	$\mu$ , basierend auf <i>Mooney-Rivlin</i> -Gesetz
$\mu_{SK}$	$\mu$ , basierend auf <i>Skalak</i> -Gesetz
$m, n$	Reaktionsparameter
$n$	kinematische Viskosität
$n_p$	dreidimensionale <i>Poisson</i> -Zahl

---

---

$n_s$	zweidimensionale <i>Poisson</i> -Zahl
$dp$	Position eines Linienelementes im Ruhezustand
$dP$	Position eines Linienelementes nach Anlegen einer Spannung
Polyamid A	Monomere: 10 mmol/L 4-Aminomethyl-1,8-diaminooktan und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid
Polyamid A20	Polyamid A, 20 Minuten polymerisiert
Polyamid B	Monomere: 10 mmol/L 1,6-Diaminohexan und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid
Polyamid B20	Polyamid B, 20 Minuten polymerisiert
Polyamid C	Monomere: 10 mmol/L Diethylentriamin und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid
Polyamid D	Monomere: 10 mmol/L Triethylentetramin und 1 mmol/L Sebacinsäuredichlorid
$q$	Anstellwinkel
$q_k$	Kontaktwinkel
$r$	Radius
$r_i, r_a$	Radien des inneren und äußeren Zylinders der Strömungszelle
$r_m$	mittlerer Zylinderradius
$Re$	<i>Reynolds</i> -Zahl
$\mathbf{r}$	Dichte
$\mathbf{s}$	Spannung (dreidimensional)
$\mathbf{s}_{2d}$	Schubspannung (zweidimensional)
$\mathbf{s}^e$	elastischer Anteil an Spannung
$\mathbf{s}^v$	viskoser Anteil an Spannung
$\mathbf{s}_{Grenz}$	Grenzflächenspannung
$t$	Zeit
$T_{11} (=T_1), T_{22} (=T_2)$	Hauptspannungskomponenten in Membranebene
$T^v$	Term der Spannung, der Viskoelastizität berücksichtigt
$T_{osz}$	Oszillationsperiode
$T_{tt}$	Membranrotationsperiode
$T_g$	Übergangstemperatur Glaszustand

---

<b><math>t</math></b>	Relaxationszeit
$u$	Geschwindigkeit
$u_i, u_a$	Rotationsgeschwindigkeit des inneren und äußeren Zylinders der Strömungszelle
$U$	Umfang
$U_i, U_a$	Umfang des inneren und äußeren Zylinders der Strömungszelle
$V$	Volumen
$V_0$	Kapselvolumen im Ruhezustand
$w$	Deformationsenergiefunktion („strain energy function“)
%Wand	prozentualer Gewichtsanteil des Wandmaterials
<b><math>w</math></b>	Kreisfrequenz
<b><math>w_{osz}</math></b>	Oszillationsfrequenz
<b><math>w_{ft}</math></b>	Membranrotationsfrequenz
$x$	allgemeiner Funktionsparameter
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
$y$	allgemeiner Funktionsparameter
<b><math>Y_1, Y_2</math></b>	Koeffizienten im <i>Mooney-Rivlin</i> -Gesetz
$Z$	Länge eines Ellipsoids in z-Richtung